Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 88
Serie U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention: **Sciences**

par

JOSEPH WEISS
Ingénieur-Chimiste
Licencié ès-Sciences

I^re^ Thèse:

Contribution à l'étude des Acides phosphoreux et hypophosphoreux

II^me^ Thèse:

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juillet 1931 devant la Commission d'examen:

MM. L. HACKSPILL, Président
M. FAILLEBIN, R. ROMANN } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 88
Serie U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : **Sciences**

par

JOSEPH WEISS
Ingénieur-Chimiste
Licencié ès-Sciences

Ire Thèse :

Contribution à l'étude des Acides phosphoreux et hypophosphoreux

IIme Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juillet 1931 devant la Commission d'examen :

MM. L. HACKSPILL, Président
M. FAILLEBIN, R. ROMANN } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires H. VILLAT - GIGNOUX - FRECHET - GAULT - FRIEDEL

Professeurs :

G. VALIRON	Analyse supérieure
P. WEISS	Physique générale
H. OLLIVIER	Physique générale
L. HACKSPILL	Chimie minérale
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE	Physiologie générale
J. de LAPPARENT	Minéralogie et Pétrographie
E. CHATTON	Biologie générale
R. THIRY	Mécanique
G. CERF	Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD	Physique expérimentale
P. FLAMANT	Mathématiques générales
E. CORNEC	Chimie générale
M. FAILLEBIN	Chimie organique
P. de BEAUCHAMP	Biologie générale
L. BOUNOURE	Zoologie
G. FOEX	Physique générale
H. CHERMEZON	Botanique
G. REMPP	Physique du Globe
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie
J. LACOSTE	Physique du Globe
H. MILLOUX	Mathématiques
N.	Astronomie

Chargés de Cours et Maitres de Conférences :

CH. STÆHLING	Chimie appliquée
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
H. WEISS	Physico Chimie du Pétrole
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
P. SOLEILLET	Physique mathématique
R. BONNET	Physique et chimie biologiques
G. MIGNONAC	Chimie appliquée
N.	Minéralogie
N.	Botanique

Secrétaire : G. CUVIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A Monsieur L. HACKSPILL

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0011

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg, sous la direction de M. le Professeur L. Hackspill.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon cher Maître mes sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et les conseils précieux qu'il n'a cessé de me donner au cours de mes recherches.

Je tiens à remercier également M. le Professeur P. Th. Muller, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée. En me nommant assistant du chef de travaux de la première année de l'Institut de Chimie il a largement facilité la continuation de mes études, tout en permettant mon développement dans les pratiques de chimie analytique sous la direction de mes chefs de travaux M. le Dr. L. Batt et M. P. Groh.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ACIDES PHOSPHOREUX ET HYPOPHOSPHOREUX.

INTRODUCTION

En 1923, F. G. Liljenroth (1) fit breveter un procédé d'oxydation du phosphore par la vapeur d'eau en présence de catalyseurs (alliages, phosphure de cuivre) à haute température, d'après la réaction:

$$2P + n\,H^2O = P^2O^5 + (n-5)H^2O + 5H^2$$

L'hydrogène obtenu sert à la fabrication de l'ammoniac synthétique utilisé pour la préparation du phosphate d'ammoniaque.

Depuis, de nombreuses études industrielles ont été faites dans la même direction (2). Le phénomène est beaucoup plus complexe que ne l'indique l'équation ci-dessus. Des réactions intermédiaires ou secondaires ont lieu, avec formation d'acides inférieurs du phosphore: acides phosphoreux et hypophosphoreux, ainsi que d'hydrogène phosphoré.

L'oxydation du phosphore par l'eau sous pression a été étudiée par MM. L. Hackspill et D. Claude (3). En présence d'acide phosphorique comme catalyseur, le phosphore est rapidement oxydé par l'eau vers 300°. Mais alors que l'acide phosphorique obtenu est pratiquement pur (% PO^3H^3 inférieur à 1), l'hydrogène est toujours souillé d'hydrogène phosphoré en proportions notables.

L'hydrogène phosphoré et l'acide phosphorique pouvant donner naissance, sous pression, à un composé se dissociant en ses constituants à la pression ordinaire, nous avons étudié cette action.

De l'hydrogène phosphoré étant formé lors de la décomposition des acides phosphoreux et hypophosphoreux, nous avons repris cette étude, dans l'intention de fixer le domaine des températures de ces réactions.

L'oxydation de l'acide phosphoreux par l'eau est une réaction connexe importante; nous l'avons également étudiée.

Incidemment, nous avons été amené en préparant les hypophosphites de rubidium et de coesium, à reprendre l'étude de la décomposition pyrogénée des hypophosphites alcalins et à préparer les phosphites de rubidium et de coesium.

Notre travail se divise en quatre parties:

1° Action de l'hydrogène phosphoré sur l'acide phosphorique.

2° Décomposition pyrogénée des acides phosphoreux et hypophosphoreux.

3° Oxydation de l'acide phosphoreux par l'eau sous pression.

4° Décomposition pyrogénée des hypophosphites alcalins. Préparation des hypophosphites et phosphites de rubidium et de coesium.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L HYDROGENE PHOSPHORE SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE SOUS PRESSION

L'oxydation du phosphore par l'eau sous pression, en présence d'acide phosphorique à 60 %, donne de l'acide phosphorique assez concentré, qui contient toujours un peu d'hydrogène phosphoré dissous. Il en est de même dans l'oxydation par l'eau de l'acide phosphoreux en solution concentrée. On peut se demander si dans ces conditions, il n'y avait pas eu réaction entre l'acide phosphorique et l'hydrogène phosphoré.

En effet, l'iodure et le bromure de phosphonium ont pu être préparés d'une manière analogue par M. Oppenheim (4). En chauffant une solution concentrée d'acide iodhydrique avec du phosphore rouge durant 2 heures à 160°, Oppenheim a obtenu, après refroidissement, de magnifiques cristaux d'iodure de phosphonium tapissant la partie supérieure des tubes scellés. L'acide bromhydrique se comporte d'une façon analogue ; seulement il faut chauffer plus longtemps et les cristaux de PH^4Br sont moins grands.

De même, on pouvait envisager la réaction de l'hydrogène phosphoré sur l'acide phosphorique avec formation d'un sel de phosphonium.

Nous avons essayé de faire réagir directement ces deux corps sous pression.

Plusieurs hypothèses pouvaient être prises en considération:

1° Formation d'un sel de phosphonium de l'acide phosphorique,

2° Réduction de l'acide phosphorique à l'état d'acide phosphoreux ou hypophosphoreux; le monophosphate de phosphonium, $PO^4H^2PH^4$ ne serait qu'un isomère de ce dernier.

3° Absorption de l'hydrogène phosporé par l'acide phosphorique sous pression.

Nous traiterons d'abord la préparation des produits utilisés; les essais ayant été faits sous pression, nous étudierons ensuite les appareils et manomètres employés, pour terminer avec la discussion de nos résultats.

Matières premières:

Acide phosphorique:

L'acide orthophosphorique a été obtenu à partir d'une solution d'acide phosphorique pur, par concentration dans le vide jusqu'à poids constant.

L'analyse du produit qui reste en surfusion, mais qui est facilement cristallisable, a donné, par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et dosage sous forme de pyrophosphate de magnésium: 99,6 % d'acide phosphorique.

Hydrogène phosphoré:

L'hydrogène phosphoré a été préparé par l'un des trois procédés suivants:

1° Action de l'acide chlorhydrique sur le phosphure de calcium.

2° Réaction entre le phosphore et une solution concentrée de soude concentrée à l'ébullition.

3° Décomposition de l'acide phosphoreux cristallisé par la chaleur.

Ce dernier procédé, donnant de l'hydrogène phosphoré pur, est le meilleur; mais il est assez coûteux. Dans les deux premiers modes de préparation l'hydrogène phosphoré n'est pas pur. Il contient du phosphure d'hydrogène liquide, spontanément inflammable, et de l'hydrogène. Les gaz sont lavés dans un barboteur à acide chlorhydrique; deux autres contenant de l'eau, retiennent l'acide chlorhydrique entraîné.

Les gaz passent ensuite sur du chlorure de calcium qui retient l'humidité et décompose l'hydrogène phosphoré liquide, P^2H^4, qui a pu échapper à l'action de l'acide chlohydrique, avec dépôt de phosphure d'hydrogène solide jaune. Un condenseur refroidi par le mélange neige carbonique-acétone, retient les dernières impuretés. L'hydrogène phosphoré est enfin condensé dans l'air liquide. En faisant le vide sur le produit, on a de l'hydrogène phosphoré pur.

La plupart du temps, nous avons préparé l'hydrogène phosphoré d'après le premier procédé plus avantageux que le deuxième; (volume de l'appareil plus petit, meilleur rendement en PH^3, d'où durée de préparation plus courte).

Phosphure de calcium:

Nous avons préparé ce corps d'après la méthode de Hausknecht et Gattermann (5): Un creuset rempli de morceaux de chaux et dans lequel on introduit un tube de porcelaine de 1 mètre de long et de 3 à 4 cm. de diamètre intérieur, est porté au rouge. Le phosphore introduit en petits morceaux par le tube de porcelaine, fond, se volatilise et se fixe sur la chaux. Le phosphure de calcium obtenu se présente sous forme de morceaux très durs, de couleur variant du brun au noir.

Principe de la méthode:

Un volume déterminé d'hydrogène phosphoré pur est condensé dans l'air liquide sur une quantité pesée d'acide phosphorique. L'appareil scellé, on laisse revenir le système à la température ordinaire (18°) et lit la pression. Le volume de l'appareil étant connu, on peut calculer celui du gaz fixé.

Appareillage:

A. Pour des pressions inférieures à 15 atmosphères, l'appareil entièrement en verre était constitué par un tube de réaction contenant l'acide phosphorique. Ce dernier était relié par des tubes capillaires à gros diamètre extérieur (6 à 7 mm.) d'une part à un manomètre fermé capillaire, de l'autre à un azotomètre permettant l'introduction d'un

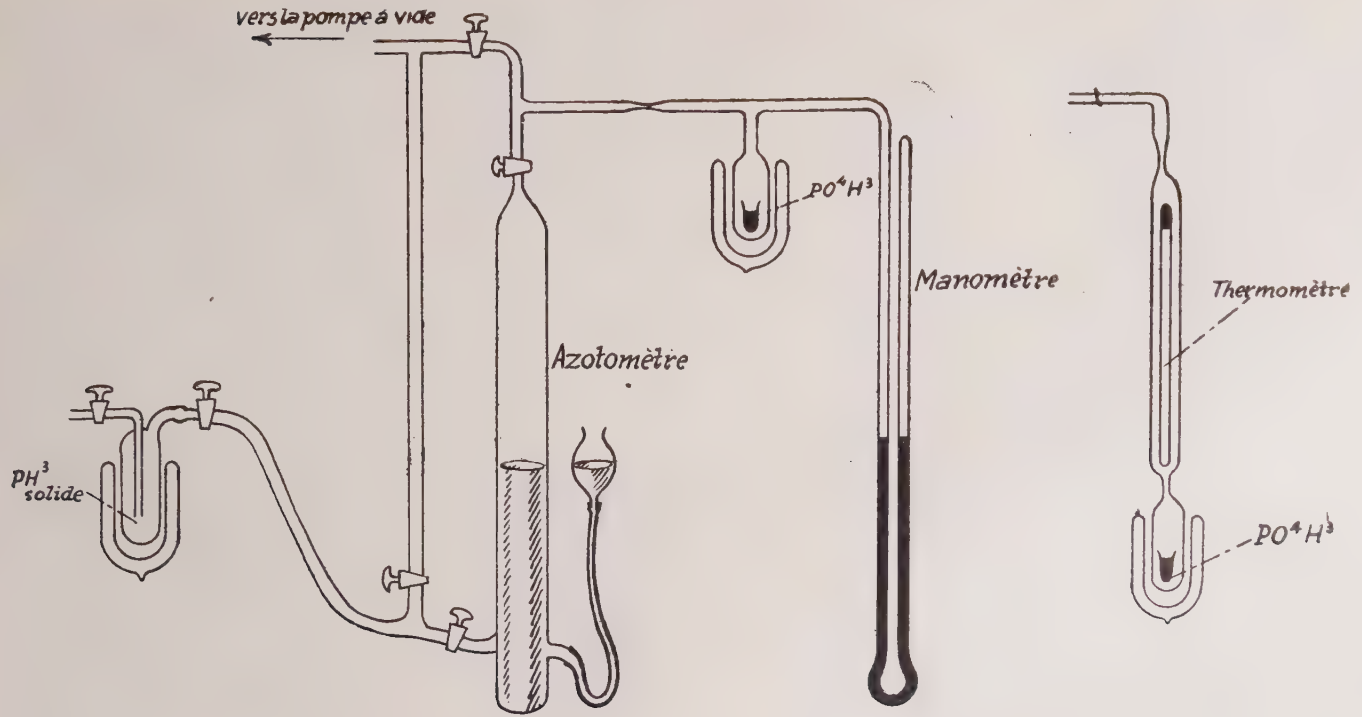

vers la pompe à vide
PO^4H^3
Manomètre
Azotomètre
PH^3 solide
Thermomètre
PO^4H^3

Fig. 1 et 1a.

volume déterminé d'hydrogène phosphoré et à une trompe à vapeur de mercure servant à faire le vide dans l'appareil. (Fig. 1).

L'hydrogène phosphoré était condensé dans le tube de réaction refroidi par de l'air liquide. Le vide régnant dans l'appareil, on séparait au chalumeau le tube de réaction avec le manomètre du reste de l'appareil, enlevait le vase Dewar contenant l'air liquide, et laissait revenir le système à la température ordinaire. Le tube de réaction étant plongé dans un bain à 18° on lisait la pression.

La pression était lue sur un manomètre capillaire à air comprimé, la colonne d'air ayant à la pression atmosphérique une longueur de 60 cm. L'air est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte. L'hydrogène phosphoré l'est également; mais les valeurs du produit $pv = f(v)$ n'étant connues pour l'hydrogène phosphoré que pour des températures autres que celles auxquelles nous avons travaillé (Briner) (6), ces corrections n'ont pas pu être faites. Elles entrent en ligne de compte, mais d'autres essais, décrits plus loin, nous montrent que nos résultats ne perdent pas de leur valeur, et que le phénomène observé persiste.

Le volume de l'appareil était déterminé avant l'essai par l'introduction d'une quantité connue d'air sec; après l'essai celui de la partie extérieure l'était de la même façon; l'endroit où l'on scellait le tube, était finement étiré; le volume pouvait être connu assez exactement.

B. Pour des pressions supérieures à 15 atmosphères, le manomètre à air comprimé n'a plus pu être utilisé. En effet, la précision de cet instrument diminue fortement avec la pression. D'autre part, les soudures et surtout les courbures du verre augmentaient considérablement les dangers d'explosion. Nous avons donc dû chercher une autre méthode et nous nous sommes arrêté à celle employée par M. Pellaton (7) pour la détermination des constantes physiques du chlore (1915).

Principe de la méthode

Un thermomètre est employé comme manomètre; la température étant constante, si la pression qui agit sur cet instrument varie, le réservoir est déformé; le niveau de la colonne de mercure traduira par ses dénivellations ces variations de pression que l'on pourra ainsi mesurer.

Etalonnage des manomètres

M. Pellaton a utilisé des thermomètres allant de —5 à 12°, et donnant par estimation le 1/100 de degré. Pour l'étalonnage, le thermomètre fut placé dans un tube de verre fermé à un bout, à parois épaisses (2 mm.). Le réservoir plongeait dans de la glace fondante. La partie supérieure était raccordée à une pompe genre Cailletet. On comprimait l'eau dans le tube; sous l'effet des pressions graduellement croissantes, le niveau de mercure montait. On l'observait à l'aide d'une lunette. Deux manomètres, l'un à azote (pressions inférieures à 25 atmosphères), l'autre à hydrogène (pressions supérieures à 25 atmosphères) donnaient les indications de pression.

Il a ainsi trouvé en étudiant la sensibilité d'un tel manomètre sous des pressions variables, jusqu'à 55 atmosphères, que les dénivellations sont proportionnelles aux variations de la pression.

Nous nous sommes servi de thermomètres indiquant les températures de —1° à 6° et gradués au 1/50 de degré. L'étalonnage en pressions en a été faite par la mesure des tensions de vapeur bien connues du gaz sulfureux.

Les tensions de vapeur de l'anhydride sulfureux ont été déterminées par Regnault, Pictet, Briner et Cardeso, Blümcke, Bunell et Robertson, Mund, Henning et Stock (8).

Pressions de vapeur saturante: SO^2.

Température	Pression de vapeur saturante en atm.	Température	Pression de vapeur saturante
—10°	1	77°,5	17,12
0°	1,51 1,53	80°	18,09
20°	3,24 3,30	98°,2	26,96
33°,5	4,8	100°	27,82
50°	8.19 8,30 8,43	120°	41,56
54°,6	9,1	150°	71,45
72°,2	16,1		

Le gaz sulfureux pris d'une bombe, fut lavé par de l'acide sulfurique concentré, condensé dans de la neige carbonique, puis purifié par distillation dans le vide.

Un tube de verre à parois épaisses (2 mm.), de 30 cm. de longueur et de diamètre intérieur (6-7 mm.) légèrement supérieur à celui du thermomètre, était fermé à l'un des bouts, puis étiré au 1/5 de sa longueur. La partie supérieure devait fonctionner comme tube Natterer, l'autre partie contenait le thermomètre. Pour le remplissage, l'appareil était retourné, le réservoir du thermomètre en haut, celui-ci ne pouvant être plongé impunément dans le mélange neige carbonique-acétone. L'anhydride sulfureux liquide, qui était distillé dans ce tube dans le vide, remplissait l'espace annulaire et atteignait le tiers de la partie supérieure. Puis on scellait et retournait le tube dans sa position normale.

TABLEAU I

Manomètre N° 1.

N° de l'essai	Divisions du manomètre en dixièmes de degré	Pression en atmosphères	Rapport $\frac{\text{Divisions}}{\text{Pressions}}$
1	1,8	1,5	1,200
2	4,8	3,05	1,57
3	8,6	4,7	1,83
4	9	4,9	1,84
5	10,2	5,6	1,82
6	14,7	8,1	1,82
7	15,8	8,7	1,82
8	16,6	9,2	1,81
9	17,8	9,7	1,82
10	18,3	10,1	1,81
11	22	12,3	1,79
12	23,9	13,4	1,78
13	25,1	14,3	1,75
14	28,1	15,9	1,77
15	29,6	16,6	1,78
16	32,5	18,2	1,78
17	37.2	21	1,77
18	40,2	22,8	1,76
19	43,7	24,7	1,77
20	47,0	26,7	1,76
21	47,4	27	1,75
22	50,0	28,2	1,77
23	51,4	29	1,77
24	52.4	29,5	1,78
25	53,1	30	1,77

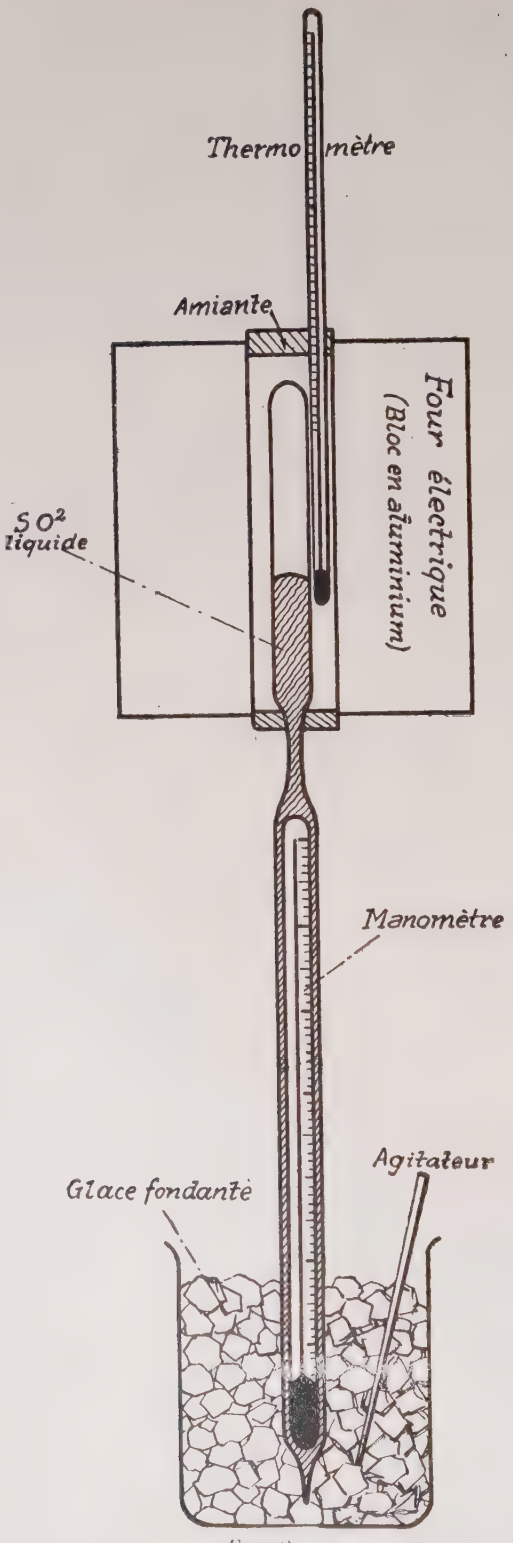

Thermomètre
Amiante
Four électrique
(Bloc en aluminium)
SO^2
liquide
Manomètre
Agitateur
Glace fondante

Fig. 2.

La partie supérieure du tube était alors introduite dans un bloc d'aluminium chauffé électriquement. Pour que la température extérieure du tube fût égale à la température intérieure, on chauffait très lentement (10° par heure). Un thermomètre gradué au 1/5 de degré donnait alors la température de la vapeur saturante. La partie inférieure du tube plongeait dans la glace fondante. (Figure 2).

Pour une température déterminée, la pression de vapeur de SO^2 était connue. On lisait la dénivellation du mercure au moyen d'une loupe. Le nombre de divisions du manomètre correspondant à une atmosphère pouvait être calculé facilement.

Dans les tableaux I et II, nous avons résumé quelques chiffres relatifs à ces instruments.

Pour les essais 11 à 25 (manomètre N° 1), le rapport $\frac{\text{Divisions}}{\text{Pressions}}$ est à peu près constant (moyenne: 1,77). Pour des pressions inférieures à 10 atmosphères, il est variable, comme le montre également le tableau II.

TABLEAU II

Manomètre N° 2

N° de l'essai	Divisions du manomètre en dixièmes de degré	Pressions en atmosphères	Rapport $\frac{\text{Divisions}}{\text{Pressions}}$
1	2,4	3,1	0,78
2	3,5	4,5	0,77
3	5	6,4	0,78
4	6	7,9	0,76
5	6,6	8,7	0,77
6	7	9,1	0,76
7	10,8	14,2	0,76
8	12	16,1	0,75
9	12,8	16,8	0,76
10	14	18,6	0,75
11	15	20,1	0,75
12	20	26,8	0,75
13	21,5	28,4	0,76
14	22,4	29	0,77
15	23,2	31	0,75

Moyenne du rapport $\frac{\text{divisions}}{\text{pressions}} = 0,76$

(essais 7 à 15)

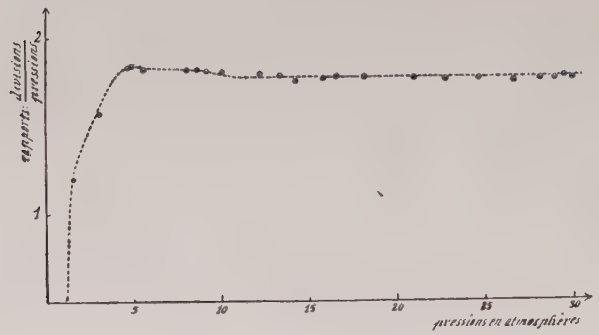


Fig. 3.

On voit d'après ces tableaux et la courbe (Fig. 3) que la dénivellation croît d'abord rapidement, puis passe par un maximum; ensuite se maintient à une certaine valeur. Pour des pressions supérieures à 10 atmosphères, les dénivellations sont proportionnelles aux variations de pression. Nous avons ainsi trouvé pour 4 thermomètres les valeurs suivantes du rapport $\frac{\text{divisions}}{\text{pressions}}$=1,76, 0,76, 0,73 0,75. Comme on pouvait lire le cinquantième de division, et par suite apprécier facilement le centième (1/5 à 1/10 d'atmosphère pour les trois derniers thermomètres), la sensibilité est suffisante pour les hautes pressions. Le zéro de chaque thermomètre était déterminé en le plongeant dans de la glace fondante et en lisant à plusieurs reprises. Cette lecture fut refaite tous les essais terminés; le zéro n'a pas varié; il n'y a donc pas de déformation permanente du réservoir de mercure.

L'étalonnage de ces manomètres terminé, nous les avons utilisés pour nos essais.

L'appareil employé était celui représenté dans la figure 1a. L'ampoule supérieure du tube de réaction contenait une quantité pesée d'acide phosphorique, la partie inférieure du tube contenait le manomètre. Le tube retourné était relié par un étranglement au reste de l'appareil. L'ampoule supérieure du tube, plongeant dans l'air liquide, était remplie d'hydrogène phosphoré. Le tube était ensuite scellé à la partie effilée. Ainsi séparé du reste de l'appareil, il était retourné

dans sa position normale et plongé dans de la glace. On observait à la loupe le niveau du mercure du thermomètre et on en déduisait la pression.

Ce système a un inconvénient: les essais pouvaient être faits uniquement à la température de 0°; or à cette température la tension de la vapeur saturante de l'hydrogène phosphoré n'est que de 21,6 atmosphères. Les essais pouvaient donc seulement être faits à des pressions inférieures à ce nombre.

A 18°, la tension de vapeur de l'hydrogène phosphoré est de 32,6 atmosphères (E. Skinner) (9). A cette température, on pouvait monter jusqu'à une pression de 30 atmosphères. Nous avons modifié alors notre mode opératoire de la façon suivante:

La partie inférieure du tube renfermant le manomètre était remplie d'eau distillée, bien bouillie, pour être débarrassée des gaz dissous, jusque dans la partie capillaire. Une couche de mercure était superposée; vu la partie capillaire du tube, le mercure ne descendait pas. Le remplissage avec de l'hydrogène phosphoré devenait une opération délicate. Nous l'avons évité.

Nous avions pensé faire des essais en entourant la partie supérieure du tube d'une ampoule en caoutchouc, laquelle aurait tenu l'air liquide pendant la condensation de l'hydrogène phosphoré; mais par suite de la congélation du mercure, une légère dilatation de l'eau, due à des variations de la température extérieure, pouvait causer facilement la casse de nos tubes et thermomètres. Nous avons contourné la difficulté en faisant quelques essais à partir d'acide hypophosphoreux. Ce dernier, décomposé par la chaleur, donne nos produits initiaux: acide phosphorique et hydrogène phosphoré. Nous avons chauffé pendant 3 à 4 heures l'ampoule supérieure, renfermant l'acide hypophosphoreux, dans un four électrique maintenu aux environs de 300°, puis laissé revenir le système à la température de 18°, plongé la partie inférieure du tube dans de la glace fondante et lu la pression.

Résultats et discussion.

Une première série d'essais effectués avec des tubes scellés, renfermant de l'acide phosphorique pur, sur lequel on avait condensé de l'hydrogène phosphoré dans l'air

liquide et dans lesquels la pression était de 25 à 30 atmosphères, nous ont montré que l'hypothèse de la réduction de l'acide phosphorique en acide phosphoreux ou hypophosphoreux devait être éloignée. En effet, l'analyse qualitative nous a prouvé, après ouverture des tubes, la seule présence de l'acide phosphorique. Seule, l'étude de la composition du mélange, en fonction de la pression pouvait nous permettre de déceler ce qui se passait.

Le système acide phosphorique—hydrogène phosphoré comprend deux constituants indépendants. Sa variance nous est donnée par la règle des phases:

$$V=2+2-f$$

f désignant le nombre des phases en équilibre. A température constante:

$$V=3-f$$

S'il se forme un composé défini, tant que toute la masse de l'acide phosphorique n'est pas transformée, le solide contient 2 phases. Le système en contient trois et est invariant; la pression doit rester constante lorsque la quantité d'hydrogène phosphoré augmente, jusqu'à ce que la transformation de l'acide soit complète. Au contraire, s'il y a simple dissolution de l'hydrogène phosphoré dans l'acide, le solide est constitué par une phase; le système contient 2 phases:

$$f=2 \qquad V=1$$

Le système est invariant; la masse d'hydrogène contenue dans le solide doit augmenter avec la pression.

C'est ce dernier cas que nous avons constaté dans nos essais. Nos résultats, résumés dans le tableau suivant et sur la courbe (figure 4) le montrent nettement.

Tableau III.

Température : 18°

Pression observée en atmosphères	Poids de PO_4H_3 en mg.	Cm3 de PH_3 (0° et 760 mm) absorbés	Molécules de PH_3 absorbées par 1 molecule de PO_4H_3
5,4	2.401	44	0,08
8	618	52,2	0,37
9,5	261	26	0,43
13	440	54	0,53
13,4	382	44,5	0,5
14,5	422	62,4	0,65
16,4	235	43,2	0,66
17,6	482	76,1	0,69
18,3	354	55	0,68
19,5	425	73	0,75
20,6	376	70,2	0,82
21,5	435	77,8	0,77

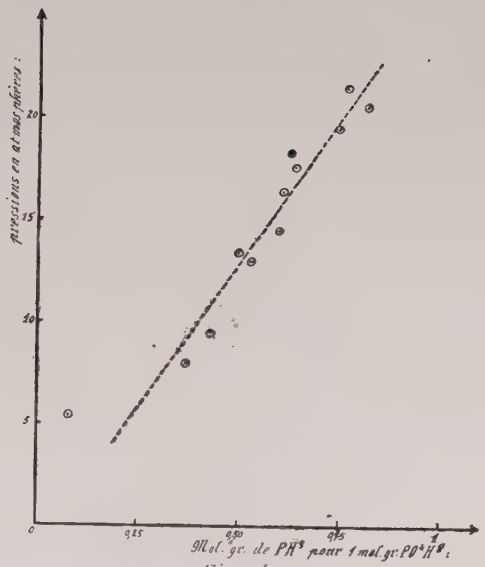


Fig. 4

La loi de Henry se trouve vérifiée. Aux erreurs d'expérience près, l'absorption de l'hydrogène phosphoré par l'acide phosphorique est une fonction linéaire de la pression.

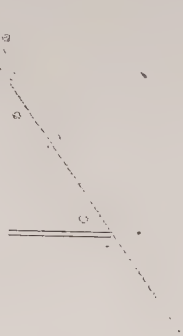
Des essais effectués avec de l'acide métaphosphorique, du phosphate disodique anhydre et dibarytique nous ont donné des absorptions très faibles.

TABLEAU IV

Corps étudié	Pression observée	Poids du corps en mg.	Cm3 de PH3 absorbés	Molécules de PH3 pour 1 molécule du corps étudié
PO3H	9,3	230	5	0,07
PO4BaH	15,2	495	8	0,17
PO4BaH	18,6	433	10	0,24
PO4Na2H	16,7	414	8	0,12

Si la valeur de ces chiffres épars n'est pas très grande, ils nous montrent néanmoins que les erreurs introduites soit par les écarts des gaz à la loi de Mariotte, soit par une absorption de l'hydrogène phosphoré par les parois, ne peuvent pas être très grandes.

Les valeurs trouvées se rapprochent d'autant plus de la droite que la surface de contact entre l'acide et le gaz est plus grande, ce que l'on réalise facilement en solidifiant avant l'essai l'acide phosphorique sur les parois du tube; ceci prouve bien que nous sommes en présence d'un phénomène d'absorption.



CHAPITRE II

DECOMPOSITION PYROGENEE DE L'ACIDE PHOSPHOREUX

Travaux antérieurs

Déjà H. Davy a trouvé que les cristaux ou des solutions suffisamment concentrées d'acide phosphoreux sont décomposés par la chaleur en hydrogène phosphoré non spontanément inflammable et en acide phosphorique.

Le même phénomène a été étudié par H. Rose (10), J.-B. Dumas (11), L. Hurtzig et A. Geuther (12), P. Vigier (13), A.-W. Hofmann (14) et plus récemment par C. Marie (15). La réaction peut s'écrire:

$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3$$

Rose et Vigier ont trouvé que l'hydrogène phosphoré était absolument pur. D'après Dumas, « il est difficile de conduire la distillation de l'acide phosphoreux jusqu'à la fin, sans qu'une portion de gaz n'éprouve une décomposition qui se manifeste par un dépôt de phosphore; dès lors on obtient un mélange d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène en proportions variables. » Il a ainsi trouvé dans les gaz recueillis vers la fin de l'opération jusqu'à 18 % d'hydrogène. Hofmann indique que la quantité la plus faible d'hydrogène qu'il a obtenue a été de 6,3 %. Hurtzig et Geuther ont constaté qu'un peu de phosphore rouge est formé, si l'on chauffe rapidement; s'i l'on chauffe lentement, il y a uniquement formation d'acide phosphorique et d'hydrogène phosphoré.

Préparation de l'acide phosphoreux

L'acide phosphoreux était préparé à partir de trichlorure de phosphore et d'eau:

$$PCl^3 + 3H^2O = PO^3H^3 + 3HCl$$

d'après les indications de H. Grossheintz (16).

Le trichlorure de phosphore, chauffé à 60°, est entraîné par un courant d'air sec; les vapeurs passent à travers deux flacons contenant de l'eau refroidie à 0°. Au bout de quelques heures on obtient des cristaux; on les filtre sur le l'amiante à la trompe et les lave avec de petites quantités d'eau refroidie à 0°. Le produit est enfin desséché dans le vide.

L'acide phosphoreux cristallisé obtenu est pur, comme nous nous en sommes assurés par l'analyse. Si l'on effectue la concentration de l'acide au bain-marie, dans le vide, avec une rentrée de CO^2, l'acide contient toujours de l'acide phosphorique (5 à 10 %).

Etude de la réaction

Malgré le nombre des travaux antérieurs, le domaine de température de la décomposition pyrogénée de l'acide phosphoreux n'est pas bien défini. A ce sujet, nous avons repris cette étude; la réaction a été effectuée, soit en la commençant dans le vide et en laissant augmenter la pression jusqu'à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite.

A. Dans le premier cas, on opérait de la manière suivante: On introduisait dans un tube en argent une quantité connue d'acide phosphoreux, on le plaçait dans un tube de chauffe en verre Pyrex et relié à un manomètre par un rodage. Le chauffage se faisait électriquement au moyen d'un bloc d'aluminium, avec une vitesse de chauffe de 40 à 50° par heure. Le volume de l'appareil est connu; d'après la pression observée et la température, on pouvait calculer le volume d'hydrogène phosphoré dégagé.

La décomposition de l'acide phosphoreux commence vers 150°; elle est assez lente jusqu'à 215°, où 15 % environ de l'acide sont décomposés; puis elle est rapide jusqu'à 260° et se termine vers 275° (Fig. 5).

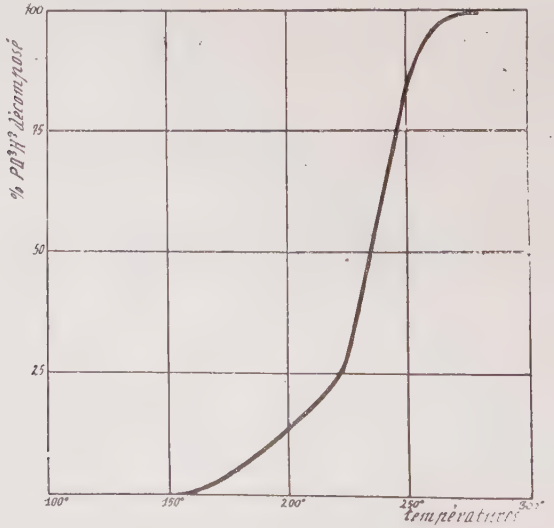


Fig. 5

Le gaz obtenu est de l'hydrogène phosphoré pur; nous avons, en effet, pu le condenser entièrement dans l'air liquide. La formation d'hydrogène, observée par quelques auteurs, semble due à l'attaque de certains verres par l'acide phosphoreux.

Une déshydratation partielle a lieu, donnant de l'acide pyrophosphoreux:

$$2PO^3H^3 = P^2O^5H^4 + H^2O$$

qui, à son tour, est décomposé en acides phosphoriques et hydrogène phosphoré:

$$2P^2O^5H^4 = P^2O^7H^4 + PO^3H + PH^3$$

L'acide pyrophosphoreux obtenu de cette manière s'hydrate très rapidement et ne peut être caractérisé en solution comme l'acide pyrophosphorique. Il a pu être obtenu en solution par l'action de l'acide sulfurique sur le pyrophosphite de baryum à 0° (L. Amat) (17).

Il se forme également un corps jaune, en très faible quantité, comme l'a d'ailleurs remarqué C. Marie, et sur la nature duquel nous allons revenir dans la seconde partie de cette étude.

B. Dans le vide (pressions inférieures à 10 mm.), le phénomène n'est plus le même. Il y a réaction énergique; les produits de la réaction sont différents.

Une déshydratation de l'acide phosphoreux avait déjà été remarquée par A. Joly (18): vers 120°, le mélange des acides phosphoreux et métaphosphorique donne naissance à un produit jaune orange, qui, en quelques instants envahit toute la masse et présente les caractères de l'hydrogène phosphoré solide. L'acide métaphosphorique agit à la température peu élevée de la réaction comme déshydratant; l'acide phosphoreux se décompose tout autrement que lorsqu'il est libre.

L. Amat (17) a observé également la formation d'hydrogène phosphoré solide; soit en maintenant suffisamment longtemps l'acide phosphoreux à une température de 140 à 150°, soit en le chauffant avec de l'anhydride phosphoreux.

Dans notre cas, la quantité d'hydrogène phosphoré gazeux dégagé est inférieure à celle correspondant à la réaction de décomposition. Elle varie un peu avec les essais, mais est sensiblement égale aux 4/5 de la quantité de PH^3 correspondant à cette réaction.

Exemple : 349 mg. de PO^3H^3 ont donné 20 cm^3 de PH^3 (0°—760 mm.) théor. 24,9.

700 mg de PO^3H^3 ont donné 37,8 cm^3 de PH^3, théor. 47,8.

D'autre part, il se forme, dès 120°, dans le liquide un produit jaune qui à température plus élevée, prend l'aspect floconneux, devient orange, puis de plus en plus rouge. C'est de l'hydrogène phosphoré solide, qui est décomposé par la chaleur, en donnant finalement du phosphore rouge.

En lisant les pressions de PH^3 en fonction de la température (l'eau est condensée à la sortie du tube de chauffe dans un barboteur plongeant dans le mélange neige carbonique-acétone), on observe à côté de la décomposition d'une partie de l'acide phosphoreux, également celle de l'hydrogène phosphoré solide.

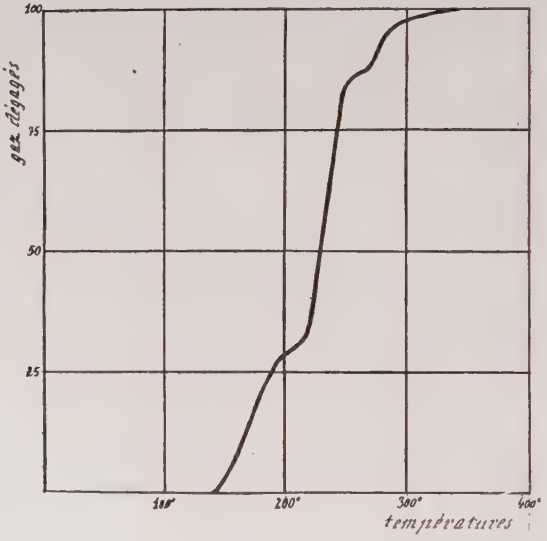


Fig. 6.
Décomposition de l'acide phosphoreux dans le vide.

Cette dernière réaction se superpose à la première entre 175° et 200°, comme le montre l'allure de la courbe (fig. 6).

L. Amat, ainsi que A. Stock, et ses collaborateurs W. Böttcher et W. Lenger (19) avaient déjà étudié la décomposition de l'hydrogène phosphoré solide dans le vide.

D'après ces derniers auteurs, cette décomposition se fait en-dessous de 200° d'après l'équation :

$$5P^{12}H^6 = 6P^9H^2 + 6PH^3$$

Le phosphure solide formé se décompose seulement plus haut vers 300°, en laissant un résidu de phosphore rouge :

$$3P^9H^2 = 25P + 2PH^3$$

Ces réactions ne sont pas quantitatives; vers la fin de la réaction il part un peu d'hydrogène; d'autre part, le phosphore rouge restant en retient toujours de faibles quantités.

Nos courbes semblent confirmer l'existence de ce phosphure intermédiaire P^9H^2; un dégagement net de PH^3 et d'hydrogène a été observé aux environs de 300°.

Appareillage:

L'appareil utilisé pour les décompositions dans le vide était analogue à celui dont s'est servi E. Stempfel (20) pour l'étude des déshydratations.

Il se composait d'un tube de chauffe relié par un rodage d'abord à un tube barboteur, puis à un ballon d'un volume de 3 litres; ce dernier communiquait avec un manomètre de diamètre intérieur assez large (17 mm) et les appareils servant à faire le vide (Fig. 7).

La pression était lue au manomètre, au moyen d'un microscope horizontal à vernier qui permettait d'apprécier des variations de pression de 0,03 mm.

La température était mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique introduit dans le tube de chauffe à proximité de la substance.

Le tube barboteur pouvait être plongé soit dans le mélange neige carbonique-acétone pour retenir l'humidité, soit dans l'air liquide pour retenir en plus l'hydrogène phosphoré.

On pouvait ainsi lire des pressions d'hydrogène, d'hydrogène phosphoré ou du mélange des deux gaz.

Le volume de l'appareil a été mesuré par l'introduction à l'aide d'un azotomètre d'une certaine quantité d'air sec. Le volume ainsi déterminé était de 3260 cm^3 (0° et 760 mm de mercure). Une pression de 1 mm, lue au manomètre, correspondait à 4,3 cm^3 de gaz ou de vapeur.

Le même appareil nous a servi pour la détermination de certains hydrates.

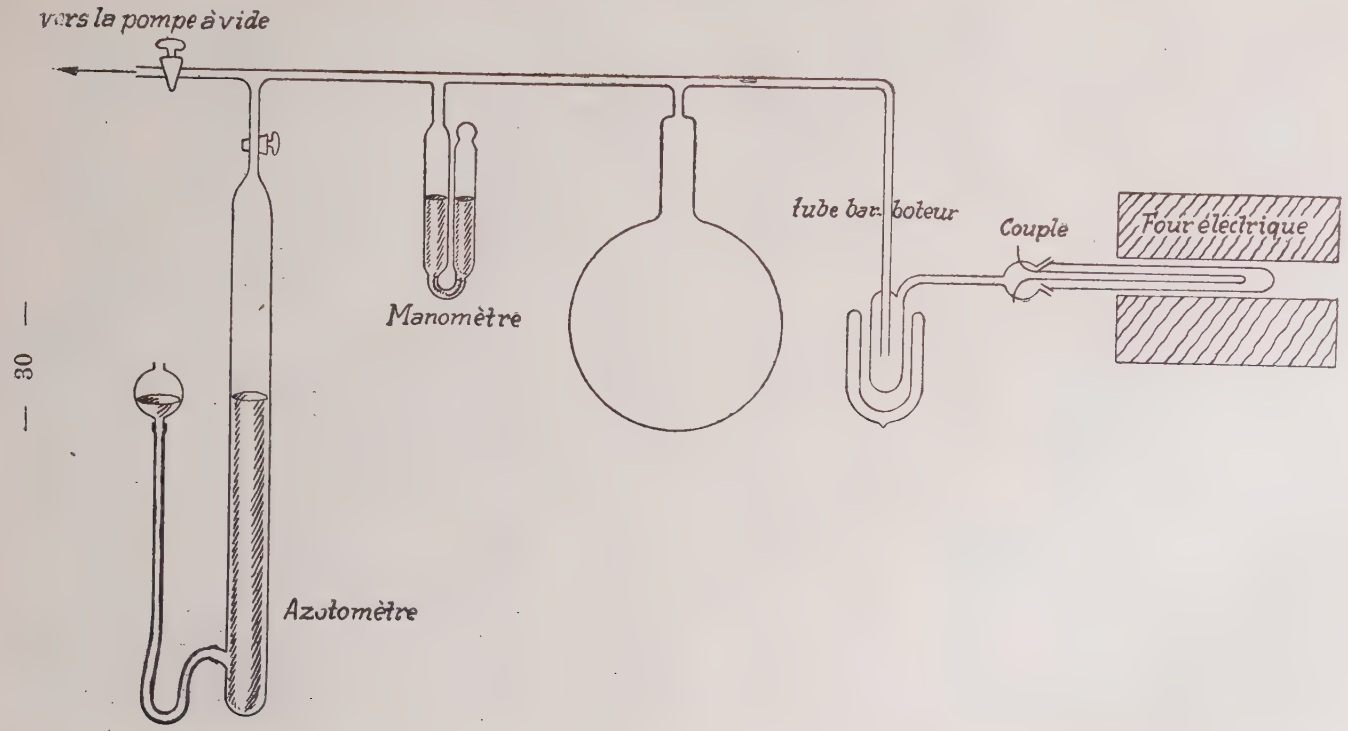

vers la pompe à vide
Manomètre
tube barboteur
Couple
Four électrique
Azotomètre
30

Fig. 7.

DECOMPOSITION PYROGENEE DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

Travaux antérieurs

La décomposition pyrogénée de l'acide hypophosphoreux a été signalée par P. L. Dulong (21), H. Rose (10), J. Dumas (11) et A. W. Hofmann (14) et peut s'exprimer par l'équation :

$$2PO^2H^3 = PO^4H^3 + PH^3$$

Elle se fait en deux phases, comme l'a montré C. Marie (15). Au-dessus de 100° et rapidement entre 130° et 140°, on a :

$$3PO^2H^3 = 2PO^3H^3 + PH^3$$

L'acide phosphoreux formé se décompose seulement plus haut.

Préparation de l'acide hypophosphoreux

L'acide hypophosphoreux fut préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'hypophosphite de baryum:

$$(PO^2)^2BaH^4 + SO^4H^2 = 2PO^2H^3 + SO^4Ba$$

en nous conformant aux indications de M. C. Marie :

On dissout dans un litre d'eau bouillante, 150 grammes d'hypophosphite de baryum et l'on verse à chaud une solution bouillante contenant l'acide sulfurique calculé en léger excès dilué d'environ 1/2 litre d'eau. Le sulfate de baryte se dépose facilement et dans la liqueur filtrée et bouillante on précipite exactement la petite quantité d'acide sulfurique en excès par une solution étendue d'hypophosphite pur. On termine la précipitation exacte de la liqueur au moyen de deux solutions étendues sensiblement équivalentes d'acide et de sel. La limite est atteinte quand un essai de la solution filtrée précipite également par un excès de baryte ou d'acide sulfurique. On concentre ensuite rapidement à l'ébullition dans un ballon jusqu'à ce que le liquide contienne environ 25 % d'acide. A ce moment on introduit la solution filtrée, s'il y a lieu, dans un ballon, et l'on concentre dans le vide, en remplaçant pour éviter une oxydation éventuelle de l'acide, la rentrée d'air du capillaire par une rentrée de gaz carbonique. On pousse la concentration jusqu'à ce que deux pesées sucessives du ballon n'indiquent plus de variation sensible de poids; le produit ainsi obtenu se prend facilement en masse dans un mélange réfrigérant.

L'acide est pur et ne contient que des traces de sulfate de baryum.

Etude de la réaction

Comme pour l'acide phosphoreux, nous avons étudié la réaction, soit en la commençant dans le vide et en laissant venir le système à la pression atmosphérique, soit dans le vide.

A. — A la pression atmosphérique, la décomposition en deux phases a été nettement observée, comme le montre la courbe (Fig. 8). Elle commence vers 85°, est brusque entre 120° et 140°, puis la décomposition est celle de l'acide phosphoreux.

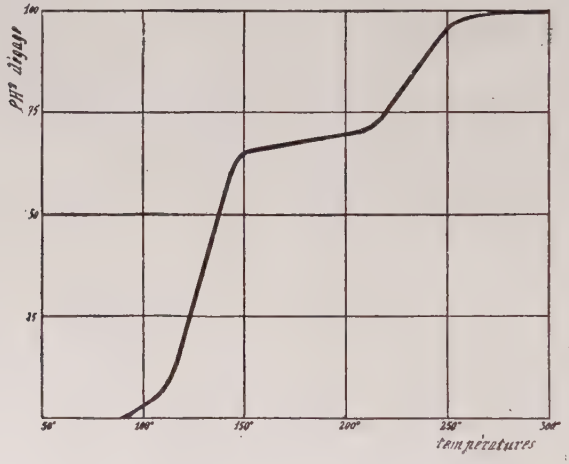


Fig. 8.
Décomposition de l'acide hypophosphoreux.

B. — Dans le vide, le phénomène est moins net. Dès 100°, de l'hydrogène phosphoré solide jaune se forme. En même temps une partie de l'acide hypophosphoreux se décompose en acide phosphoreux et hydrogène phosphoré gazeux (70 à 75 % de la théorie). On est donc amené à croire que l'hydrogène phosphoré solide se forme non seulement aux dépens de l'acide pyrophosphoreux, mais également à partir de l'acide hypophosphoreux directement. Au-dessus de 150°, la décomposition est celle de l'acide phosphoreux (Fig. 9).

Au total, on recueille encore les 4/5 de la quantité de PH^3 correspondant à la réaction de décomposition :

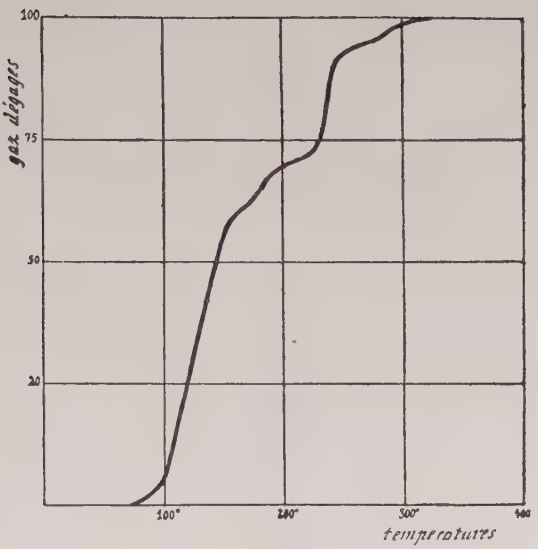


Fig 9.

Décomposition de l'acide hypophosphoreux dans le vide.

Ex. : 336 mg. de PO^2H^3 donnent 46,1 cm^3 (théor. 57,3 cm^3), soit 80,4 %;

233 mg. de PO^2H^3 donnent 31,8 cm^3 (théor. 39,95 cm^3), soit 79,8 %.

CHAPITRE III

OXYDATION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX PAR L'EAU

Oxydation à la pression atmosphérique

B. Schätzel (1926) (22) a étudié l'action de la vapeur d'eau sur le phosphore à des températures variant de 200 à 1000 degrés, pour trouver les meilleures conditions de la réaction catalytique, indiquée par F. G. Liljenroth (1):

$$2P + nH^2O = P^2O^5 + 5H^2 + (n-5)H^2O$$

En prenant des mélanges de vapeur d'eau et de phosphore en proportions convenables pour éviter la formation d'hydrogène phosphoré (rapport g P/g H^2O compris entre 0,02 et 0,14 à 500°) il a obtenu à côté de l'acide phosphorique et de l'hydrogène, de l'acide phosphoreux en quantités appréciables.

Ses travaux l'ont amené à expliquer le mécanisme du procédé par deux réactions consécutives :

1° Formation très rapide de l'acide phosphoreux ou d'un oxyde hydraté, au contact du catalyseur ;

$$P + 3H^2O = PO^3H^3 + 3/2H^2 \quad (1)$$

2° Oxydation relativement lente du produit obtenu par la vapeur d'eau (réaction non catalytique) :

$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2 \quad (2).$$

Comme l'acide phosphorique est stable à des températures supérieures à 250° en présence de vapeur d'eau et d'hydrogène, on peut le préparer d'après la réaction (2) à partir d'acide phosphoreux et d'eau en grand excès. Mais à des températures moins élevées, ceci ne serait plus le cas; on aurait un équilibre.

Au cours du refroidissement, l'acide préparé à haute température est, d'après B. Schätzel, réduit partiellement. Cette réduction est pratiquement nulle, si l'on réalise un passage rapide de la température de réaction à la température ordinaire. Elle est d'autant plus grande, que la vitesse de passage des gaz à travers l'appareil est plus faible. Il faut donc prendre des vitesses de passage des gaz ni trop faibles à cause de la réduction possible de l'acide phosphorique, ni trop grandes, car dans ce cas, la réaction (2) n'a plus de temps de se faire entièrement. Ceci est mis en relief par le tableau suivant :

$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2$

Refroidissement brusque des produits de la réaction

Température	cm3 PO3H3 2n introduits dans l'appareil par heure	% PO3H3 dans les produits de la réaction:
600°	200	62
»	25	25
»	15	2
»	14	0,002
»	12	0,007
»	9,5	0,08
»	5	3,8

Il résulte des travaux de B. Schätzel, qu'à des températures supérieures à 450°, la réaction est totale, à condition d'opérer en présence d'un grand excès d'eau, de refroidir brusquement les produits de réaction, et de choisir pour chaque température, une durée de réaction convenable.

Oxydation sous pression

Réactions

Nous avons étudié l'oxydation de l'acide phosphoreux par l'eau sous pression, à des températures variant de 275° (température où l'acide phosphoreux pur est entièrement décomposé à la pression atmosphérique) à 350°. Après la réaction, la phase gazeuse contient soit de l'hydrogène, soit un mélange d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré; la solution de l'acide phosphorique, et suivant le cas, de l'acide phosphoreux n'ayant pas réagi.

Deux réactions se produisent simultanément : d'une part l'oxydation directe de l'acide phosphoreux par l'eau :

$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2 \quad (1)$$

d'autre part, la décomposition de l'acide suivant la réaction:

$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3 \quad (2)$$

Les essais indiqués dans les tableaux vérifient ces réactions, aux erreurs d'expérience près. Voici un exemple : 3,036 g. d'une solution d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique de composition suivante :

68,02 % PO^3H^3, 20,83 % PO^4H^3, 11,15 % H^2O.

Ce qui fait (en ne tenant pas compte de l'acide phosphorique qui n'intervient pas dans la réaction, comme nous nous en sommes assuré en travaillant avec des acides à teneurs variées en PO^4H^3) de l'acide phosphoreux à 86%, ont été chauffés en tube scellé pendant 2 heures à 310°; 240 cm³ de gaz (0° et 760 mm. de Hg) ont été recueillis ; leur composition centésimale s'écrit :

PH^3 : 42,8 %, H^2 : 56,3 %, N^2 : 0,9 %

Dans la solution on a trouvé:

PO^3H^3 : 0,059 g. PO^4H^3 : 2,547 g

En admettant que l'hydrogène soit formé uniquement d'après la réaction (1), et l'hydrogène phosphoré d'après la réaction (2), nous avons :

	PO^3H^3 :		PO^4H^3 :
Réaction (2): 103 cm³ de PH^3 correspondant à	1,508 g	et	1,352 g
Réaction (1): 135 cm³ de H^2 „ „	0,494 g	et	0,590 g
PO^3H^3 dosé dans la solution restante :	0,059 g		—
PO^4H^3 dans la solution initiale :	—		0,633 g
Total :	2,061 g	et	2,575 g
PO^3H^3 initial :	2,068 g		—
PO^4H^3 total dosé :	—		2,547 g

Technique utilisée

Pour nos essais nous nous sommes servis de tubes de Pyrex à paroi épaisse (diamètre intérieur 12 à 14 mm., diamètre extérieur 16 à 18 mm), d'un volume de 15 à 20 cm³. Les tubes renfermant de 2 à 3,5 g. de solution, sont vidés à la trompe, scellés et chauffés électriquement dans un bloc d'aluminium, dont la température pouvait être maintenue constante à $\pm$ 2° près.

Les tubes sortis du four, reviennent assez rapidement à la température ordinaire; ils sont ouverts sous l'eau. Les gaz sont recueillis et analysés.

L'hydrogène phosphoré est absorbé par une solution concentrée de sulfate de cuivre; l'hydrogène est dosé par combustion dans l'eudiomètre.

Dans la solution qui reste, on dose les acides phosphoreux et phosphorique.

Méthode d'analyse

Les acides phosphoreux et phosphorique sont dosés par alcalimétrie. Le mélange des deux acides est dilué à un volume convenable. Une partie est traitée par de l'eau de brome en excès. L'acide phosphoreux est oxydé suivant la réaction :

$$PO^3H^3 + Br^2 + H^2O = PO^4H^3 + 2HBr \quad (1)$$

On laisse reposer 15 à 20 minutes, puis on fait passer un courant d'air pour chasser l'excès de brome, jusqu'à ce qu'une goutte de méthylorange ne soit plus décolorée. Puis on titre avec de la soude caustique, en présence de deux indicateurs, d'après les réactions :

$$HBr + PO^4H^3 + 2NaOH = NaBr + PO^4H^2Na + 2H^2O \quad (2)$$

(méthylorange)

$$PO^4H^2Na + NaOH = PO^4HNa^2 + H^2O \quad (3)$$

(phénolphtaléine)

La demi-différence des deux titrations donne la teneur en PO^3H^3, puisque deux molécules de HBr correspondent à une molécule de PO^3H^3. La deuxième titration donne l'acide phosphorique total.

En désignant par x et y les nombres de cm^3 de NaOH utilisée par les réactions (2) et (3),

$\frac{x-y}{2}$ cm^3 Correspondent à PO^3H^3,

y — $\frac{x-y}{2}$ « « à PO^4H^3,

Cette méthode est très rapide et plus précise que celle au permanganate.

Etude de la réaction

Au cours de nos essais, nous avons remarqué que l'ensemble des réactions :

$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2 \quad (1)$$

$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3 \quad (2)$$

dépend de plusieurs facteurs. Nous avons étudié particulièrement l'influence de la concentration de l'acide phosphoreux et de la température sur la composition des gaz et sur la vitesse de réaction.

La mesure des pressions n'a pas été envisagée dans ces essais. Les tensions de vapeur des solutions de PO^4H^3 et de PO^3H^3 ne sont pas connues; les pressions réalisées étaient toujours supérieures à 30 atmosphères, s'approchant pour les solutions diluées de la pression de vapeur saturante de l'eau. (Pression de la vapeur d'eau saturante: 275° : 58,5 atm.; 350° : 163 atm.)

A. — *Influence de la concentration et de la température sur la composition des gaz*

A température constante, la composition des gaz dépend uniquement de la concentration des solutions employées. La durée des essais n'intervient pas; toutefois, au-dessus de 325°, pour des temps de chauffe supérieure à 15 heures, des réactions secondaires interviennent, tendant à diminuer la proportion d'hydrogène phosphoré.

Le tableau suivant donne la composition des gaz en fonction de la durée des essais:

TABLEAU I

Température	Concentration initiale PO^3H^3 en g pour 100 g de solution	Durée de l'essai en heures	Analyse des gaz de la réaction	
			% PH^3	% H^2
315°	53,35	2	2	98
		2	2,5	97,5
		4	6,6	93,4
		4	2,7	97,3
		6	1,9	98,1
		6	2,2	97,8
		9	2,1	97,9
		9	1,7	98,3
		18	1,9	98,1
		18	0,95	99,05

Le tableau II donne la composition des gaz en fonction de la concentration.

TABLEAU II

Température	Concentration initiale PO_3H_3	Analyse des gaz de la réaction	
		% PH_3 (vol.)	% H_2 (vol.)
315°	53	2,45	97,55
	78	14,65	85,35
	86	40,65	59,35
	92	60	40
	95	75.5	24,5

Si l'on fait varier la température, on a de l'hydrogène à peu près pur (moins de 2,5 % de PH_3 pour PO_3H_3 à 53 %) pour toutes les concentrations inférieures à 50 %. On a d'autant plus d'hydrogène, que la concentration est plus faible. Pour des concentrations plus fortes, la proportion d'hydrogène phosphoré dans le mélange gazeux augmente avec la température. (Tableau III, Fig. 10.)

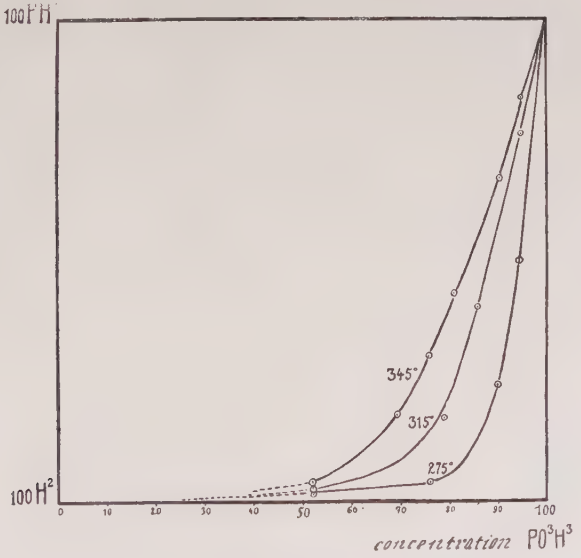


Fig. 10.

Composition de la phase gazeuse en fonction de la concentration de l'acide phosphoreux.

TABLEAU III

Température	Concentration PO3H3	Gaz de la réaction	
		% PH3	% H2
275°	75,9	3,1	96,9
»	»	2,2	97,8
345°	»	30,8	69,2
»	»	30	70
275°	52,6	5,4	94,6
»	»	3,5	96,5
345°	»	2,4	97,6
»	»	2,8	97,2

B. — *Influence de la concentration et de la température sur la durée de réaction*

A température constante, la vitesse de réaction augmente avec la concentration. (Tableau IV, Fig. 11.)

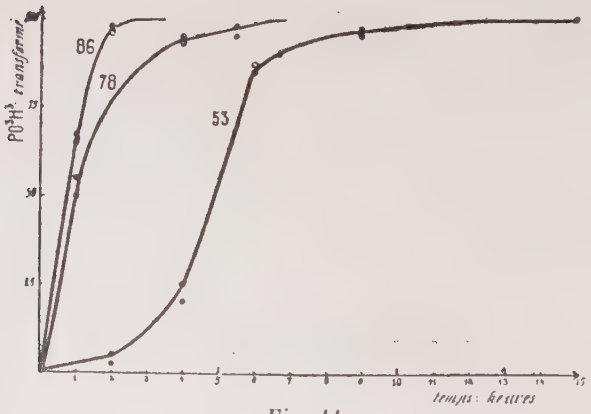


Fig. 11.

TABLEAU IV

Température	Concentration PO^3H^3	Durée de l'essai en heures	% PO^3H^3 décomposé
315°	95	2	96,3
	»	2	96,7
	86	1	62,8
	»	1	64,8
	»	2	96,95
	»	2	97,15
	78	1	49,1
	»	1	43,6
	»	4	96,25
	»	4	95,1

D'autre part, pour des acides à mêmes concentrations, la vitesse de réaction augmente rapidement avec la température : ainsi pour une solution à 50 % de PO^3H^3, la réaction demande 15 heures de 315°; à 345°, elle se fait en deux heures.

Dans le tableau V, nous avons résumé un certain nombre d'essais, mettant en évidence l'influence relative de ces différents facteurs. La courbe (Fig. 10) donne, pour quelques températures, la composition de la phase gazeuse en fonction de la concentration des solutions.

L'étude de ces réactions nous montre que pour empêcher la réaction (2) de se produire, il faut travailler avec des solutions diluées de PO^3H^3. L'hydrogène sera exempt de PH^3, si l'on opère avec des solutions de 10 à 30 %.

Concentration PO^3H^3	Rapport g P/g H^2O
10 %	0,04
20 %	0,09
30 %	0,14
50 %	0,29

Le rapport g P/g H^2O doit être compris entre 0,04 et 0,14. Il est du même ordre de grandeur que celui indiqué par B. Schätzel pour 500°.

TABLEAU V.

Température	Essai N°	Concentration PO^3H^3	Durée de l'essai en heures	% PO^3H^3 décomposé	Gaz de la réaction	
					% PH^3	% H^2
275°	1	94 6	2	15,8	49 5	50,5
	2	94 6	2	17,8	49 2	50,8
	3	75,9	3	12,5	3,1	96 9
	4	75 9	3	7,8	2 2	97 8
	5	52 6	15	24,8	5,4	94,6
	6	52 6	15	26	3,5	95.5
3 5°	7	8 ,9	2	52,6	31.5	68 5
	8	85 9	2	46,3	32 8	67.2
	9	78 3	2	52,9	7 4	92,6
	10	78 3	2	44,2	7 7	92 3
315	11	9[illegible],2	2	96 3	75 4	24,6
	12	95.2	2	96,7	75 6	24 4
	13	85,9	1	62,9	39 1	60 9
	14	85.9	1	64.8	37.4	62,6
	15	85,9	2	97	40 7	59,3
	16	85,9	2	97,2	43,2	56,8
	17	78,3	1	56,1	13,8	86 2
	18	78,3	1	49,6	12,8	87.2
	19	78,3	4	96,3	14,3	85,7
	20	78,3	4	95,1	17,5	82,5
	21	78,3	5 1/2	97	17,6	82,4
	22	78,3	5 1/2	96,6	18,9	81,1
	23	53,4	2	6,8	2	98
	24	53,4	2	2,1	2,5	97,5
	25	53 4	4	19,2	6 6	93,4
	26	53,4	4	25 9	2,7	97,3
	27	53,4	6	85,2	1,9	98,1
	28	53,4	6	86,7	2,2	97,8
	29	53,4	9	97,1	2,1	97,9
	30	53,4	9	94,6	1,7	98,3
	31	53,4	18	100	1,9	98,1
	32	53,4	18	97,7	0,95	99.05
345°	33	92,2	1	99,1	66,2	33,8
	34	92,2	1	98,7	65,6	34,4
	35	75,9	2	100	30,8	69,2
	36	75 9	2	100	30	70
	37	52,6	2	100	2,4	97 6
	38	52,6	2	100	2 8	97,2

Pour que la réaction soit rapide, il faut se rapprocher de 350°. L'inconvénient est que les essais deviennent difficiles, car peu de tubes seulement résistent à la pression qui, à cette température, est assez élevée.

C. — *Vitesse de la réaction*

Les deux réactions :

$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3 \qquad (1)$$

$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2 \qquad (2)$$

se font simultanément dans les conditions de nos expériences. Soient a et b les nombres de molécules-grammes d'acide phosphoreux et d'eau au début de l'expérience. Au temps t, x molécules de PO^3H^3 ont disparu en donnant $\frac{x}{4}$ molécules d'hydrogène phosphoré, et y molécules d'acide phosphoreux ont dégagé autant de molécules d'hydrogène.

En supposant la réaction (1) du premier ordre, il reste, à l'instant t :

$$a - x - \frac{3}{4}x \text{ molécules de } PO^3H^3$$
$$b - y \text{ molécules d'eau.}$$

On peut donc écrire pour la réaction (1) :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x - y)$$

et pour la réaction (2) :

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (a - x - y)(b - y)$$

d'où :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{b-y}$$

Or, l'expérience nous montre que le rapport des deux gaz formés est, aux erreurs d'expérience près, indépendant du temps :

$$x = ky$$

ce qui implique que le temps b — y soit constant, aux mêmes erreurs près. La réaction (2) est donc approximativement du premier ordre.

D'ailleurs la réaction (2) se passe toujours de telle manière qu'on puisse considérer qu'elle se passe en présence d'un excès d'eau. Elle peut donc se ramener facilement au premier ordre.

D'autre part, on peut poser à partir des équations précédentes :

$$\frac{dy}{dx} = k \cdot \frac{b}{a}$$

en prenant a constant. On a alors:

$$y = k\cdot\frac{b}{a}\cdot x$$

$$\frac{x}{y} = N\cdot\frac{a}{b}$$

En posant $\frac{a}{b}\left(\frac{\text{mol. gr. } PO^3H^3}{\text{mol. gr. } H^2O}\right) = z$, le rapport x est une fonction linéaire de z. Or, $\frac{x}{y}$ est à une constante près le rapport moléculaire $\frac{PH^2}{H^2}$. Ce dernier est donc une fonction linéaire de z.

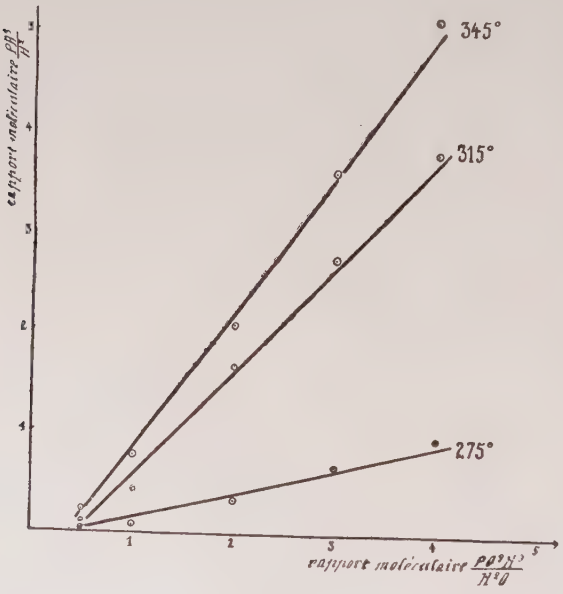


Fig. 12.

Nous avons vérifié cette relation avec nos résultats expérimentaux pour les températures de 345°, 315°, 275°. On obtient sensiblement des droites passant par l'origine des axes de coordonnées. (Tableau VI et Fig. 12.)

La réaction globale est donc du premier ordre.

TABLEAU VI

Température	Concentration initiale PO^3H^3	Rapport moléculaire $\frac{PO^3H^3}{H^2O}$	PH 3 % en vol.	Rapport moléculaire $\frac{PH^3}{H^2}$
345°	94,8	4	83,5	5,05
	93,3	3	78	3,56
	90,2	2	67	2,05
	82	1	43	0,76
	69,5	0,5	18	0,22
	53,2	0,25	3	0,03
315°	94,8	4	79	3,76
	93,3	3	73	2,7
	90,2	2	62	1,63
	82	1	29	0,41
	69,5	0,5	8	0,09
	53,2	0,25	2,5	0,03
275°	94,8	4	49	0,94
	93,3	3	40	0,66
	90,2	2	24	0,32
	82	1	6	0,07
	69,5	0,5	3	0,03
	53,2	0,25	2	0,02

Application à l'oxydation du phosphore par l'eau sous pression

L'oxydation du phosphore par l'eau sous pression peut être représentée par les trois réactions suivantes, dont la première a déjà été signalée par A. Oppenheim (4) :

$$2P + 3H^2O = PO^3H^3 + PH^3 \qquad (1)$$

$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2 \qquad (2)$$

$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3 \qquad (3)$$

Suivant les conditions de travail, la réaction peut être conduite selon l'une ou l'autre des deux dernières équations. Nous avons vérifié nos résultats relatifs à l'oxydation de l'acide phosphoreux, en oxydant directement le phosphore par la vapeur d'eau. Comme Dominique Claude (3), nous avons constaté qu'il restait après disparition du phosphore,

encore des quantités notables de PO^3H^3 (30 % après 7 h. 1/2 de chauffe à 310°). Nous avons travaillé dans des conditions telles que la réaction (3) n'a pas pu se produire, en prenant un grand excès d'eau. (Rapport P/H^2O compris entre 0,05 et 0,12 à 310°.)

Voici quelques chiffres relatifs à ces essais :

TABLEAU VII

Température : 310°

Essai N°	mg P pesé	Durée de l'essai en heures	cm^3 PH^3		cm^3 H^2		PO^3H^3 restant mg	PO^4H^3 mg	
			obt.	théor.	obt.	théor.		dosés	théor.
1	237	7 1/2	86,5	85,6	48,6	53,6	118	221	232
2	195	„	68,9	70,8	43,6	46,9	86	201	207
3	176	24	63,3	63,7	63,7	61,5	8	276	270
4	220	„	79,5	79,5	74,4	75,8	17	319	327

Rapport P/H^2O compris entre 0,06 et 0,12

Ces résultats sont en contradiction avec la théorie de V. Ipatieff et V. Nikolajeff (24). D'après eux, l'oxydation du phosphore par l'eau sous pression se fait d'après les équations:

$$3P^2+15H^2O=3P^2O^5+15H^2 \qquad (a)$$

$$3P^2O^5+9H^2O=6PO^4H^3 \qquad (b)$$

$$5P^2+15H^2=10PH^3 \qquad (c)$$

d'où réaction globale :

$$4P^2+12H^2O=3PO^4H^3+5PH^3$$

C'est l'hydrogène qui réagirait sur une partie du phosphore pour donner de l'hydrogène phosphoré. L'union des éléments est une réaction très lente, d'après ces auteurs mêmes, et ne nous paraît pas vraisemblable dans ces conditions. Nous croyons plutôt que les essais de ces auteurs s'expliquent par les réactions (1) et (3) ; La réaction globale restera la même. Sans doute, les auteurs ont travaillé avec de grandes quantités de phosphore en présence de peu d'eau: la formation d'hydrogène est empêchée; l'acide phosphoreux obtenu, fortement concentré est rapidement décomposée sous pression (1 à 2 heures à 310°), sa présence n'a plus pu être constatée après les essais.

Oxydation de l'hydrogène phosphoré par l'eau sous pression

Nous avons chauffé de l'hydrogène phosphoré avec de l'eau en tubes scellés à 315°, pendant 6 heures. Le gaz, analysé après les essais, ne contenait pas d'hydrogène.

D'autres essais faits en vue de l'oxydation du phosphore, en présence d'acide phosphorique, nous ont montré que la réaction :

$$PH^3 + 4H^2O = PO^4H^3 + 4H^2$$

peut se faire sous pression. Mais elle est excessivement lente, comme le montrent les essais suivants :

Du phosphore blanc et de l'acide phosphorique à 60 % en quantités égales pour les différents essais, étaient maintenus à 325 à 330°. La durée de la chauffe a été respectivement de 6, 48 et 212 heures.

Essai N°	Durée de l'essai	cm³ de gaz recueillis	Analyse des gaz			cm³		% PH³ oxydé
			% PH^3	% H^2	% N^2	PH^3	H^2	
1	6 h	120	63.15	13.3	22.65	75.6	16	
2	48	125	56.7	27.5	15.8	70.8	34.4	6.8
3	212	190	27.7	55.7	16.6	52.7	105.9	30.2

La quantité d'hydrogène formé par rapport à celle de l'hydrogène phosphoré disparu est environ quadruple.

$$\text{Essai (2)} \quad \frac{cm^3\ H^2}{cm^3 PH^3} = \frac{18,4}{4,8} = 3,8$$

$$\text{Essai (3)} \quad \text{« } = \frac{89,9}{22,9} = 3,92$$

L'oxydation de l'hydrogène phosphoré peut donc se faire sous pression. Mais elle est très lente. L'hydrogène obtenu par l'oxydation de l'acide phosphoreux par l'eau, n'est donc pas produit par des réactions intermédiaires, comme on aurait pu également le supposer :

$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3$$

$$PH^3 + 4H^2O = PO^4H^3 + 4H^2$$

mais bien directement :

$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2.$$

CHAPITRE IV

DECOMPOSITION PYROGENEE DES HYPOPHOSPHITES ALCALINS

Travaux antérieurs

Les hypophosphites de sodium et de potassium ont été préparés par H. Rose (24), Wurtz (25) et C. Rammelsberg (26) d'après l'une des méthodes suivantes:

a) Action de l'alcali caustique sur le phosphore à l'ébullition :

$$4P + 3MOH + 3H^2O = 3PO^2H^2M + PH^3$$

En réalité, il se forme à côté de l'hypophosphite, des phosphites et des phosphates; de plus l'hydrogène phosphoré est spontanément inflammable et contient de l'hydrogène.

b) Neutralisation de l'acide hypophosphoreux par la base correspondante :

$$PO^2H^3 + MOH = PO^2\,H^2M + H^2O$$

c) Double décomposition entre le carbonate ou sulfate alcalin et les sels de baryum ou de calcium:

$$(PO^2)^2CaH^4 + CO^3M^2 = CO^3Ca + 2PO^2H^2M$$
$$(PO^2)^2BaH^4 + SO^4M^2 = SO^4Ba + 2PO^2H^2M$$

Les hypophosphites alcalins sont solubles dans l'alcool et peuvent être facilement séparés des phosphites ou phosphates qui y sont insolubles. Ils sont très déliquescents à l'air; très solubles dans l'eau.

Le sel de potassium cristallise anhydre; celui de sodium est monohydraté : PO^2H^2Na, $1H^2O$; sur l'acide sulfurique concentré, il perd une demi-molécule d'eau de cristallisation.

La décomposition des hypophosphites par la chaleur a été étudiée par C. Rammelsberg. D'après cet auteur, la réaction de décomposition des sels alcalins peut s'écrire :

$$5PO^2H^2M = P^2O^7M^4 + PO^3M + 2PH^3 + 2H^2$$

Cette réaction n'est pas rigoureusement exacte; le mélange gazeux contient en général plus d'hydrogène que d'hydrogène phosphoré; d'autre part, le résidu de calcina-

tion renferme, outre le mélange de méta- et de pyrophosphate, du phosphore rouge. L'excès d'hydrogène peut provenir soit d'une dissociation de l'hydrogène phosphoré (H. Rose) soit de la formation de phosphure d'hydrogène solide qui serait décomposé avec dépôt de phosphore, comme nous l'avons observé pour l'acide hypophosphoreux.

Nous avons préparé les hypophosphites de rubidium et de coesium qui n'ont pas été signalés jusqu'à présent dans la littérature scientifique. En étudiant leurs propriétés, nous avons remarqué que la décomposition pyrogénée de ces hypophosphites se fait en deux temps; nous avons repris la question pour les sels de sodium et de potassium. Vu l'analogie de la réaction pour les hypophosphites alcalins (la température seule variant légèrement), ainsi que la cherté et la rareté du coesium et du rubidium, la majeure partie des essais a été effectuée avec ces deux derniers sels.

Appareil:

La réaction a été étudiée dans le vide (pressions inférieures à dix millimètres). L'appareil est celui que nous avons utilisé pour la décomposition des acides phosphoreux et hypophosphoreux (voir page 30).

HYPOPHOSPHITE DE SODIUM

Préparation

Nous sommes partis de sel commercial que nous avons purifié. Le sel commercial contient des phosphites, des phosphates, des sulfates et du calcium. On ajoute 1 gramme d'hypophosphite de baryum à une solution contenant 25 grammes de sel; on traite par de l'alcool; le sulfate, ainsi que les phosphites et phosphates précipitent. Après filtration, l'excès de sel de baryum est traité par la quantité exactement nécessaire de sulfate de sodium pur. On filtre, puis évapore le sel d'abord sur le bain-marie, puis dans le vide.

Déshydratation

La demi-molécule d'eau de cristallisation qui reste dans le sel après un long séjour dans le vide sulfurique, part dans le vide entre 110° et 140°. (Courbe de déshydratation, Fig. 13.)

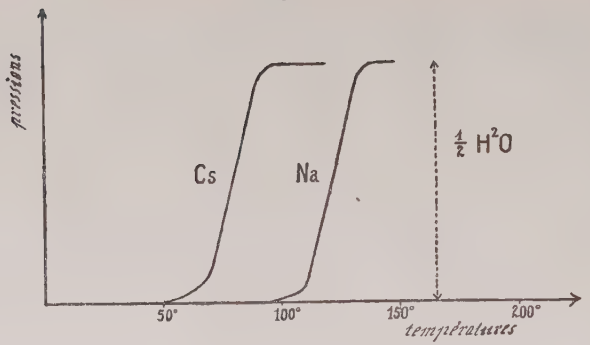


Fig. 13.
Déshydratation des hypophosphites de sodium et de coesium dans le vide.

Ainsi, dans un essai, 186 milligrammes de PO^2H^2Na, ½ H^2O ont diminué, après chauffage à 140°, de 17 mg. (thér. 17,5). La pression observée au manomètre, à 150°, a été de 4,9 mm. (théor. 5 mm.). Un autre essai a donné pour 232 milligrammes de substance, une pression finale de 6,05 millimètres (théor. 6,3) et une perte de poids de 20,6 mg. (théor. 21,8 mg.).

Décomposition pyrogénée

Une nacelle en argent contenant de 0,2 à 0,4 grammes de sel pur exactement pesé, était introduite dans le tube de chauffe. Le vide était fait dans l'appareil et on chauffait.

Pour pouvoir bien observer le phénomène, nous avons lu, dans une première série d'essais, la pression de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène formés, en fonction de la température.

D'autres essais ont été faits en condensant l'hydrogène phosphoré dans l'air liquide. On observait alors uniquement la pression de l'hydrogène dégagé. En enlevant, l'essai terminé, le vase Dewar contenant l'air liquide, l'hydrogène phosphoré se volatilisait. Après un certain temps, on pouvait lire la pression totale : H^2+PH^3.

La vitesse de chauffe a été de 80° à l'heure; la durée d'un essai était de 7 à 8 heures.

Dès 240°, la décomposition commence. Elle devient assez rapide entre 280° et 300°, se ralentit ensuite légèrement, pour recommencer à 310°. A partir de 350°, le dégagement de gaz devient faible et se termine vers 550°. (Courbe *a*, Fig. 14.)

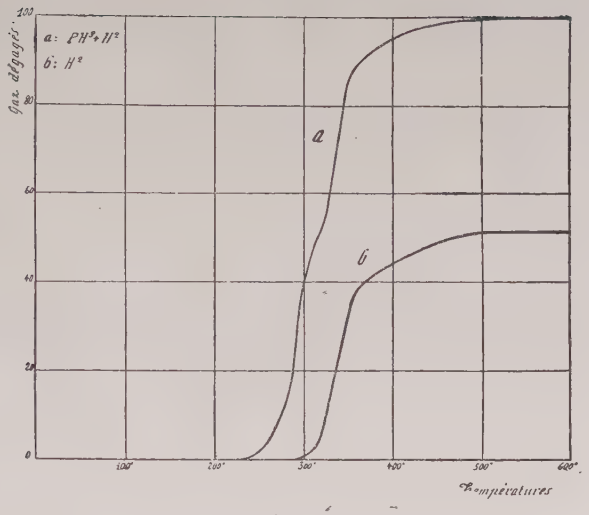


Fig. 14.
Décomposition de l'hypophosphite de sodium.

Lorsqu'on condense l'hydrogène phosphoré dans l'air liquide, le dégagement commence seulement vers 300°. L'allure de la courbe *b* est la même que celle de la deuxième partie de la courbe *a*.

On voit de suite que deux réactions doivent se produire: l'une se faisant en-dessous de 300° et donnant uniquement de l'hydrogène phosphoré, l'autre au-dessus de 300° et donnant de l'hydrogène.

HYPOPHOSPHITE DE POTASSIUM

Préparation

Nous avons préparé ce sel par double décomposition entre l'hypophosphite de baryum et le sulfate de potassium.

L'hypophosphite de baryum a été préparé par l'action du phosphore soit sur la baryte, soit sur le sulfure de baryum à l'ébullition :

$$3Ba(OH)^2 + 8P + 6H^2O = 3(PO^2)^2BaH^4 + 2PH^3$$
$$3BaS + 8P + 6H^2O = 3(PO^2)^2BaH^4 + 3H^2S + 2PH^3$$

Aussitôt que toute réaction a cessé, c'est-à-dire lorsque le dégagement d'hydrogène phosphoré est terminé, on fait passer à travers la solution chaude un excès d'anhydride carbonique. La baryte ou le sulfure de baryum restant passe

à l'état de carbonate. On filtre à chaud et évapore au bain-marie à cristallisation. Le sel est ensuite purifié par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool.

Le sulfure de baryum a l'avantage d'être plus soluble que la baryte; de plus grandes quantités de sel peuvent être préparées par le second procédé, les volumes mis en oeuvre étant les mêmes.

Le sulfate de potassium a été obtenu par double recristallisation du sel commercial dans l'eau.

Décomposition pyrogénée

Comme pour le sel de sodium, il y a d'abord départ d'hydrogène phosphoré, puis seulement vers 300°, dégagement d'hydrogène. (Fig. 15, courbes *a* et *b*.)

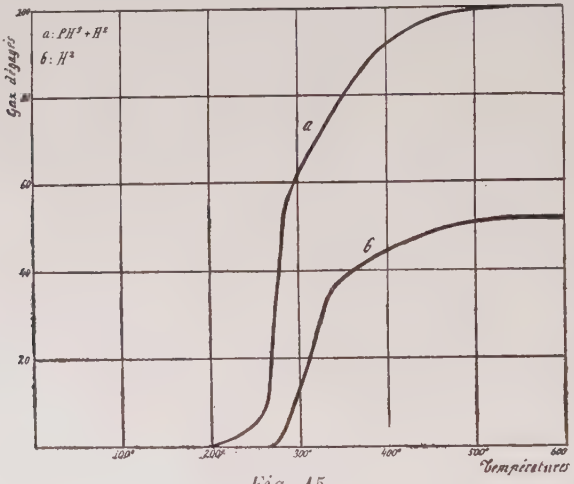


Fig. 15.
Décomposition de l'hypophosphite de potassium

L'hydrogène part dès 200°. Le dégagement est très brusque entre 260° et 290°, puis il se ralentit. L'hydrogène vient alors plus abondamment, mais plus lentement. La réaction se termine vers 500° à 550°.

HYPOPHOSPHITE DE RUBIDIUM

Préparation

Pour la préparation de l'hypophosphite de rubidium, nous avons neutralisé l'acide hypophosphoreux par la rubidine.

La solution est évaporée au bain-marie à petit volume; puis traitée par de l'alcool à 95 %. Les phosphates et phosphites de rubidium précipitent. On filtre et par évaporation dans le vide on a le sel.

Le sel a été laissé dans le vide sulfurique une quinzaine de jours. L'analyse montre qu'il ne contient pas d'eau de cristallisation. (Phosphore trouvé par oxydation à l'état de phosphate, précipitation à l'état de PO^4MgNH^4 et dosage sous forme de $P^2O^7Mg^2$: 20,33 % [phosphore théorique : 20,62 %].)

Pour l'obtention de la rubidine, on est parti de chlorure de rubidium. Le chlorure de rubidium est traité par un excès d'acide sulfurique. La réaction est effectuée dans une capsule en platine et la température maintenue constante aux environs de 260°, jusqu'à disparition des vapeurs blanches Le produit fondu qui est du sulfate acide de rubidium est repris par l'eau; on laisse cristalliser le sel qui se présente en beaux cristaux. On n'arrive pas au sel neutre par calcination du chlorure avec l'acide sulfurique, à cause de la formation de pyrosulfate qui est très stable.

En traitant ensuite le sulfate acide obtenu par la quantité équivalente de baryte, on obtient de la rubidine. Elle est légèrement carbonatée, ce qui n'est pas nuisible dans notre cas.

Propriétés physiques

L'hypophosphite de rubidium est très déliquescent à l'air, encore plus que celui de potassium. Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 90 %, moins dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther.

Densité des cristaux ; 2,32 à 17°.

Décomposition pyrogénée

La décomposition par la chaleur commence à 150°; elle ne devient appréciable qu'entre 200° et 260°; ;puis elle continue jusque vers 550°. L'hydrogène se dégage dès 200°; ce n'est que vers 280° qu'on a de l'hydrogène pur. (Fig. 16.)

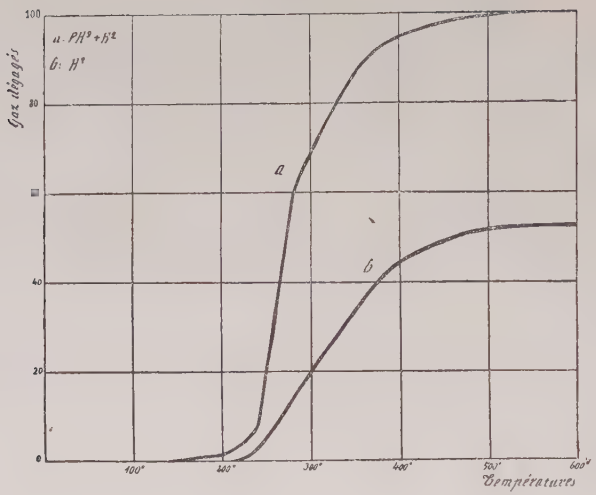


Fig. 16.
Décomposition de l'hypophosphite de rubidium.

Le rapport H^2/PH^3 est un peu supérieur à l'unité. Exemple :

$$\frac{1,95}{1,75} = 1,12$$

Du phosphore s'est déposé sur les parois du tube de chauffe, et les rendements sont seulement de 85 à 90 % de la théorie.

HYPOPHOSPHITE DE COESIUM

Préparation

L'hypophosphite de coesium a été préparé par la neutralisation de l'acide hypophosphoreux par le carbonate de coesium :

$$2PO^2H^3 + CO^3Cs^2 = 2PO^2H^2Cs + CO^2 + H^2O$$

Le sel cristallise par évaporation de sa solution dans le vide. Séché longuement dans le vide sulfurique, il conserve une demi-molécule d'eau de cristallisation, qui part en le chauffant dans le vide entre 70° et 100°. (Fig. 13.)

Ex. : 725,6 mg. de PO^2H^2Cs, $1/2H^2O$ ont perdu dans le vide 30,2 mg. d'eau (théoriquement 32,7). La pression observée dans notre appareil a été de 9,1 mm. (théoriquement 9,45 mm.)

Dans un autre essai, la perte de poids a été de 13,3 mg. pour 310 mg. de sel (théoriquement 14,1). La pression finale de la vapeur d'eau dans l'appareil a été de 3,9 mm. (théoriquement 4,08 mm.).

Propriétés physiques

Le sel de coesium est extrêmement hygroscopique; il est très soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool.

Densité des cristaux ; $PO^2H^2Cs,1/2H^2O$:2,81 à 18,5°.

Décomposition pyrogénée

La décomposition commence à 140°; elle croît assez rapidement dès 180°; elle est très rapide entre 240° et 270°; le dégagement de gaz se fait ensuite assez régulièrement et se termine lentement vers 500°. L'hydrogène se dégage dès 260°. (Fig. 17.)

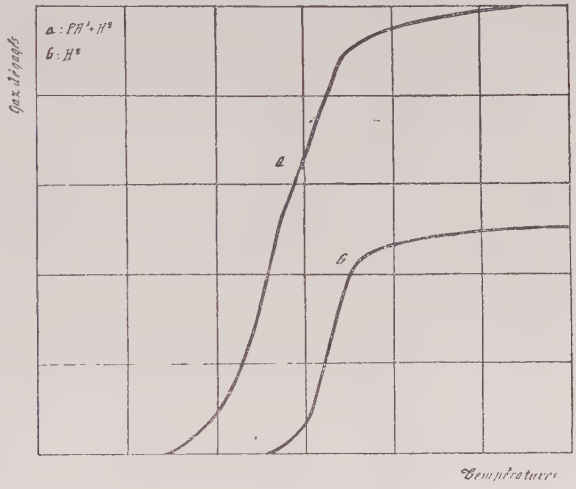


Fig. 17.
Décomposition de l'hypophosphite de coesium

Dans la plupart des cas, la décomposition se fait plus proprement sans dépôt sensible de phosphore sur les parois du tube de chauffe. Le rapport H^2/PH^3 est sensiblement égal à l'unité, ce qui correspond bien à la réaction.

Exemple :

$$1)\ \frac{H^2}{PH^3} = \frac{0,85}{0,90} = 0,95$$

$$2)\ \frac{H^2}{PH^3} = \frac{2,6}{2,7} = 0,96$$

Etude des réactions

L'étude de la décomposition pyrogénée des hypophosphites alcalins nous a montré qu'elle se fait dans son ensemble d'après l'équation établie par C. Rammelsberg :

$$5PO^2H^2M = PO^3M + P^2O^7M^4 + 2PH^3 + 2H^2$$

En réalité deux réactions consécutives doivent se produire; le départ à température relativement basse, de l'hydrogène phosphoré et celui de l'hydrogène à température plus élevée le montrent nettement.

L'acide phosphoreux est décomposé par la chaleur avec formation intermédiaire d'acide phosphoreux. Des réactions analogues pouvaient être prises en considération dans le cas de ses sels.

Nous avons trouvé que du phosphite neutre est formé intermédiairement, en même temps que du phosphate acide. L'équation peut s'écrire :

$$5PO^2H^2M = PO^4H^2M + 2PO^3HM^2 + 2PH^3$$

Cette équation rend bien compte du dégagement de l'hydrogène phosphoré. D'autre part, elle a été vérifiée par l'analyse des produits de la réaction. Pour cela des essais ont été faits à température constante avec les différents sels.

La substance pesée était chauffée à une température assez proche de celle où le départ de l'hydrogène phosphoré est terminé. La température a été maintenue constante par un régulateur de température basé sur la dilatation des gaz et construit d'après le schéma indiqué par E. Stempfel. (Thèse Strasbourg, U 57, page 21.)

L'hydrogène phosphoré était retenu dans un condenseur plongeant dans l'air liquide; dans ces conditions le vide persistait dans l'appareil jusqu'à ce que le dégagement de l'hydrogène commençait. On faisait des lectures assez fréquentes au manomètre, et dès qu'une pression de 1 ou 2 dixièmes de millimètre indiquait la formation d'hydrogène, le tube de chauffe était sorti du four. Ensuite, on enlevait le vase Dewar contenant l'air liquide et le remplaçait par un autre renfermant un mélange de neige carbonique et d'acétone. Ainsi, les résultats ne pouvaient pas être faussés par la vapeur d'eau qui se forme toujours en faible quantité. La pression observée ne peut être due qu'à l'hydrogène phosphoré.

L'essai terminé, on faisait le vide dans l'appareil, pour en enlever l'hydrogène phosphoré, puis après avoir laissé rentrer l'air, le tube de chauffe était séparé du reste de l'appareil; on sortait la nacelle contenant les produits de réaction, dissolvait dans l'eau, filtrait le produit rouge et faisait l'analyse de la solution.

L'essai qualitatif nous a montré que c'était un mélange de phosphite et de phosphate. La solution est neutre à l'hélianthine et acide par rapport à la phénolphtaléine. Il ne restait plus d'hypophosphite : en effet, le produit est oxydé par l'acide sulfurique concentré sans dépôt de soufre, différence entre les phosphites et les hypophosphites.

Le phosphite a été dosé volumétriquement par oxydation en solution acide avec le permanganate de potassium décinormal, d'après la méthode de A. Rosenheim et J. Pinsker, décrite un peu plus loin.

Ex. : 408 milligrammes d'hypophosphite de coesium anhydre ont été maintenus à 260° jusqu'au début du dégagement de l'hydrogène. La solution des produits de la réaction nécessite 15,5 cm^3 de permanganate décinormal pour l'oxydation de l'acide phosphoreux. 1 cm^3 de MnO^4K (n/10) correspondant à 17,3 mg. d'hypophosphite de coesium, 15,5 cm^3 correspondent à 268 mg. (PO^3HCs^2 calculé 284 mg.).

La pression d'hydrogène phosphoré observée a été de 3,9 mm. (pression théor. 4,25 mm.).

Des essais analogues ont été faits avec les sels de sodium et de potassium qu'on a chauffés à 280° et 300°.

TABLEAU

Essai	HYPO-PHOSPHITE de	Température :	Poids de sel anhydre : mg	mg PO^2HM^2		cm^3 PH^3	
				trouvés	calc.	trouvés	Calc.
1	Cs	260°	408	268	284	16,8	18,4
2	K	280°	314	184	192	24,8	27,2
3	Na	300°	347	187	199	31,6	35,3
4	Na	300°	408	145	159	25,3	28,3

La méthode au permanganate pour le dosage des phosphites donne en général des valeurs trop faibles. D'un autre côté, les produits que nous avons analysés sont des corps intermédiaires, et peuvent déjà subir une légère décomposition. Il n'est donc pas étonnant que les valeurs trouvées pour

PO^3HM^2 soient inférieures à la théorie. Les valeurs trop faibles pour l'hydrogène phosphoré semblent être dues à la formation de phosphure solide.

Il semble donc établi que les hypophosphites se décomposent d'après l'équation :

$$5PO^2H^2M = 2PO^3HM^2 + PO^4H^2M + 2PH^3 \qquad (1)$$

La transformation des produits de cette réaction en un mélange équimoléculaire de méta- et de pyrophosphate se fait par les deux réactions suivantes :

$$PO^4H^2M = PO^3M + H^2O \qquad (2)$$

$$2PO^3HM^2 + H^2O = P^2O^7M^4 + 2H^2 \qquad (3)$$

L'eau fournie par la déshydratation du phosphate diacide sert à l'oxydation du phosphite neutre.

La réaction (3) a été signalée déjà par H. Rose et C. Rammelsberg pour le phosphite de baryum. En ce qui concerne la réaction (2), nous avons cherché, dans la littérature, le domaine de température de la déshydratation des monophosphates. N'ayant trouvé aucune publication à ce sujet, nous avons étudié la déshydratation du sel de potassium. Le monophosphate de potassium a été choisi, parce que le domaine de température de la décomposition pyrogénée de l'hypophosphite est compris entre ceux des sels de rubidium et de coesium d'une part, et celui du sel de sodium de l'autre.

La déshydratation du phosphate monopotassique est représentée par la courbe de la figure 18.

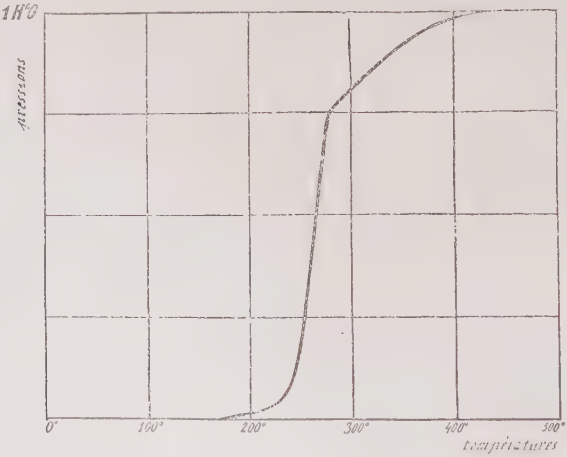


Fig. 18.
Déshydratation du phosphate monopotastique dans le vide.
$PO^4H^2K = PO^3K + H^2O$

La courbe se compose de trois parties différentes : une période d'induction de la déshydratation entre 200 et 250° ; puis entre 250 et 280°, il y a une période de décomposition brusque; 75 % d'eau partent alors. Une troisième partie allant jusqu'à 450°, montre que le dernier quart de l'eau part d'une façon continue. Le changement de l'allure de la courbe après perte de 3/4 de l'eau, peut s'expliquer par la formation intermédiaire de tétraphosphates. Quelques sels de l'acide tétraphosphorique $P^4O^{13}H^6$ sont connus, notamment le sel neutre de sodium $P^4O^{13}Na^6$, étudié par T. Fleitmann et W. Henneberg (27), et le sel de calcium $P^4O^{13}Ca^3$ existant dans les scories des hauts-fourneaux. Nous n'avons pas cherché à élucider cette question, vu que nous voulions seulement connaître l'allure générale du phénomène.

Dans nos essais de décomposition de l'hypophosphite de potassium, le départ de l'hydrogène se fait à des températures un peu supérieures à celles de la déshydratation du phosphate monopotassique; sans doute, la réaction (3) n'est pas instantanée; la différence des températures n'est d'ailleurs pas notable, et on peut, vu leur analogie, étendre cette explication aux autres hypophosphites alcalins. Les phosphites neutres sont donc bien oxydés par l'eau à l'état de pyrophosphates; l'eau est fournie par la déshydratation du phosphate monobasique.

Nos essais nous avaient toujours donné un peu de vapeur d'eau très variable avec l'expérience, d'autant plus abondante que la vitesse de chauffe a été faible. Un chauffage lent, ainsi que le vide favorisent le départ de l'eau; nous avons trouvé des valeurs trop faibles pour l'hydrogène. Au contraire, en chauffant rapidement, la déshydratation n'est plus guère possible; la quantité d'hydrogène formé est égale ou supérieure à celle de l'hydrogène phosphoré qui n'est produit qu'à 90 % environ de la théorie.

En résumé, la décomposition pyrogénée des hypophosphites alcalins se fait bien d'après la réaction indiquée par Rammelsberg. Mais c'est une équation globale se faisant d'après trois réactions:

1° Formation de phosphite neutre et de phosphate acide:

$$5PO^2H^2M = PO^4H^2M + 2PO^3HM^2 + 2PH^3 \qquad (1)$$

2° Déshydratation du phosphate acide et oxydation du phosphite neutre en pyrophosphate par l'eau libérée:

$$PO^4H^2M = PO^3M + H^2O \qquad (2)$$

$$2PO^3HM^2 + H^2O = P^2O^7M^4 + 2H^2 \qquad (3)$$

La réaction (1) se fait en dessous de 300°; les réactions (2) et (3) aux environs de 300° et plus haut, les domaines des températures de la formation du phosphite augmentant du coesium et du rubidium au potassium et au sodium.

Note sur le dosage des phosphites et hypophosphites:

Les phosphites et hypophoshites ont été dosés par oxydation avec le permanganate de potassium en solution acide. Les réactions s'écrivent:

a) pour l'acide phosphoreux et ses sels:

$$5PO^3H^3 + 2MnO^4K + 3SO^4H^2 = 5PO^4H^3 + 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 3H^2O$$

b) pour l'acide hypophosphoreux:

$$5PO^2H^3 + 4MnO^4K + 6SO^4H^2 = 5PO^4H^3 + 4SO^4Mn + SO^4K^2 + 6H^2O$$

A. Rosenheim et J. Pinsker (28) ont mis au point une méthode de dosage de ces deux acides. Le mode opératoire est le suivant: La solution à doser est légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, puis, après addition de quelques centimètres cubes de permanganate décinormal, portée à 80 à 90 degrés. Si la coloration rose persiste, on décolore rapidement avec une solution d'acide oxalique titrée, chauffe à nouveau avec quelques centimètres cubes de permanganate, reprend avec l'acide oxalique. On répète ce procédé, en ajoutant de petites quantités de permanganate jusqu'à ce que la coloration rose persiste pendant cinq minutes en chauffant constamment. Finalement on décolore avec l'acide oxalique et ajoute du permanganate jusqu'au virage.

La méthode a été essayée par nous sur des solutions d'hypophosphite de potassium pur et d'acide phosphoreux.

Dans le cas des hypophosphites, les résultats sont assez bons; (trouvé: 0,3 à 0,5 % en moins de la théorie). Pour l'acide phosphoreux, les résultats restent de 2 à 2,5 % en dessous de la théorie. La vitesse d'oxydation est assez grande pour l'acide hypophosphoreux. Pour l'acide phosphoreux, elle diminue fortement au cours du titrage; la fin de l'opération est moins nette.

Densité des cristaux:

Les densités des cristaux ont été prises au moyen de la méthode de flottement (cf. J. W. Retgers) (29).

Le principe de la méthode est le suivant:

On prépare un mélange de 2 liquides qui a la même densité que le corps solide à étudier et on détermine ensuite la densité de ce liquide.

Comme liquide on prenait l'iodure de méthylène (d=3,34) dilué de benzène.

On faisait d'abord un fractionnement des cristaux. Les cristaux lourds sont les plus homogènes; préparés à partir d'eau, les seules impuretés pouvaient être des inclusions d'eaux-mères ou d'air.

On préparait alors une solution de même densité que le corps solide à étudier en ajoutant à la solution lourde du benzène jusqu'à ce que les cristaux montaient et flottaient dans le liquide. A ce moment on prélevait, à l'aide d'une pipette pour densités, du liquide, et on pesait. Connaissant le poids de la pipette vide, ainsi que celui de la pipette remplie d'eau à la température de l'expérience, on pouvait calculer la densité.

Nous avons ainsi déterminé la densité des différents hypophosphites alcalins. Voici nos résultats:

$PO^2H^2Na\frac{1}{2}H^2O$: 1,77 à 18,5°

PO^2H^2K : 1,98 à 18,5°

PO^2H^2Rb : 2,32 à 17°

$PO^2H^2Cs\frac{1}{2}H^2O$: 2,81 à 18,5°

Les densités varient bien dans le même sens que les poids atomiques.

PHOSPHITES DE RUBIDIUM ET DE COESIUM

Les phosphites de sodium et de potassium sont connus depuis longtemps par les travaux de Wurtz (30), Rose (10), Amat (17), Prinzhorn et Krauth (31).

Pour le sodium, on connaît le sel acide: PO^3H^2Na et son hydrate $PO^3H^2Na,2,5H^2O$ et le sel neutre PO^3HNa^2 et son hydrate $PO^3HNa^2,5H^2O$.

Pour le potassium on connaît les corps: PO^3H^2K et PO^3HK^2. Ce sont des corps très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, perdant leur eau de cristallisation lentement à froid dans le vide ou une atmosphère sèche, plus rapidement et totalement en les chauffant à 150°.

Les phosphites acides perdent, quand on les maintient suffisamment longtemps dans le vide à des températures inférieures à 200°, de l'eau et donnent les pyrophosphites correspondants: $P^2O^5H^2Na^2$ et $P^2O^5H^2K^2$ (L. Amat).

Lors de la décomposition des hypophosphites nous avons obtenu les phosphites neutres de rubidium et de coesium que nous n'avons pu isoler du mélange. N'ayant trouvé aucune référence relative à ces corps, nous nous sommes proposés de les préparer, ainsi que les phosphites acides et les pyrophosphites.

Phosphite acide de rubidium: PO^3H^2Rb.

Le phosphite acide de rubidium a été préparé par neutralisation de la première acidité de l'acide phosphoreux avec le carbonate rubidium:

$$2PO^3H^3 + CO^3Rb^2 = 2PO^3H^2Rb + CO^2 + H^2O$$

en présence de méthylorange comme indicateur.

C'est un corps très soluble dans l'eau; insoluble dans l'alcool. Il ne contient pas d'eau de cristallisation. Les cristaux sont légèrement hygroscopiques.

Pyrophosphite de rubidium: $P^2O^5H^2Rb^2$

En chauffant le sel acide de rubidium dans le vide à 200°, en maintenant la température constante, il se déshydrate lentement en donnant du pyrophosphite de rubidium:

$$2PO^3H^2Rb = P^2O^5H^2Rb^2 + H^2O$$

Ex.: 176 milligrammes de phosphite nous ont donné une pression de 2,7 mm. au bout de 8 heures ; après 24 heures, la pression n'a plus varié. (Pression théorique pour la formation du pyrophosphite : 2,72 mm.). La perte de poids est de 9 mg. (théoriquement 9,5 mg.).

Le sel est bien du pyrophosphite; il est neutre à l'hélianthine et à la phénolphtaléine; et donne la réaction spécifique des pyrophosphites:

On ajoute du nitrate de plomb en excès; le phosphite de plomb précipite; on agite le mélange et filtre. Au filtrat on ajoute quelques gouttes de nitrate de plomb pour s'assurer que l'on est en présence d'un excès de réactif. On porte le liquide à l'ébullition; le pyrophosphite se transforme en phosphite et précipite. Le précipité présente les caractères du nitrophosphite ou phosphite de plomb.

Phosphite neutre de rubidium: PO^3HRb^2.

Nous avons obtenu ce sel par neutralisation du carbonate de rubidium par l'acide phosphoreux en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

$$CO^3Rb^2 + PO^3H^3 = PO^3HRb^2 + CO^2 + H^2O$$

C'est une masse sirupeuse, analogue au sel neutre de potassium, que nous n'avons pu recristalliser. Séché dans le vide, le phosphite neutre de rubidium garde 2 molécules d'eau qu'il perd quand on le chauffe, sous pression réduite, entre 100 et 140°.

Exemple:	I	II	III
	mg.	mg.	mg.
Poids du sel initial	199	279	370
Poids du sel après la déshydratation	174,7	242	325,8
Poids de l'eau mise en liberté	24,3	37	44,2
Poids théorique de l'eau pour $PO^3HRb^2,2H^2O$	25,2	34,8	46,8

Phosphite acide de coesium: PO^3H^2Cs.

Ce sel a été préparé de la même manière que le sel de rubidium correspondant.

Il est très soluble dans l'eau, plus encore que le sel de rubidium. Il cristallise avec 2,5 molécules d'eau, qu'il perd lentement dans le vide à froid ou dans une atmosphère sèche. L'hydrate chauffé dans le vide perd son eau de cristallisation entre 100 et 150°. Le sel anhydre perd encore ½ molécule d'eau en le maintenant suffisamment longtemps dans le vide aux environs de 200° et donne le pyrophosphite de coesium.

Ex.: 311,6 mg. de sel hydraté, ont donné, après avoir été chauffés pendant 12 heures à 200°, une perte d'eau de 62,4 mg. (thér. 63,6 pour la déshydratation de $PO^3H^2Rb,2,5H^2O$ et la formation de $P^2O^5Cs^2H^2$).

Phosphite neutre de coesium: PO^3HCs^2.

Nous avons préparé ce sel de la même façon que le phosphite neutre de rubidium.

Par évaporation de la solution on obtient de fines aiguilles de $PO^3HCs^2,5H^2O$. Le phosphite de coesium est très hygroscopique et très soluble dans l'eau. Dans le vide sulfurique le sel s'effleurit et perd lentement de l'eau. On

obtient le sel anhydre en chauffant l'hydrate dans le vide. La déshydratation commence à 40°; à 120° elle atteint plus de 80 %; puis elle devient plus pénible et se termine vers 180°.

Exemple:	I	II
	mg.	mg.
Poids du sel initial	180,5	295,6
Poids du sel après la déshydratation	143,7	236,2
Poids de l'eau mise en liberté	36,8	59,4
Poids théorique de l'eau pour $PO^3HCs^2,5H^2O$	37,5	61,5

RESUME ET CONCLUSIONS

En résumé, voici les principaux résultats obtenus:

1° A 18° et à des pressions inférieures à 25 atmosphéres, la formation d'une combinaison entre l'acide phosphorique et l'hydrogène phosphoré n'a pas pu être observée. Dans ces conditions, de l'hydrogène phosphoré est fixé par l'acide phosphorique.

2° L'acide phosphoreux est décomposé par la chaleur en hydrogène phosphoré et acide phosphorique renfermant de très faibles quantités de phosphure d'hydrogène solide. Avec les vitesses de chauffe usuelles, et à la pression atmosphérique, cette décomposition se fait entre 150° et 275°.

Sous pression réduite, il y a formation d'acide pyrophosphoreux. La décomposition donne de l'hydrogène phosphoré solide en quantités considérables. Le dégagement de gaz observé est dû à la fois à la décomposition directe de l'acide et à celle de l'hydrogène phosphoré solide.

3° L'acide hypophosphoreux se décompose entre 90° et 140° en acide phosphoreux et hydrogène phosphoré.

Dans le vide il y a formation, dès 120°, de phosphure d'hydrogène solide jaune.

4° L'acide phosphoreux est oxydé par l'eau sous pression d'après la réaction:

$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2$$

En même temps, une partie de l'acide phosphoreux est décomposé d'après l'équation:

$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3$$

Pour une température et une concentration données, le rapport des deux gaz produits par l'ensemble des deux réactions: PH^3/H^2 est indépendant du temps.

Pour une température déterminée, le rapport moléculaire PH^3/H^2 est une fonction linéaire du rapport moléculaire PO^3H^3/H^2O.

La dilution favorise la formation d'hydrogène, mais ralentit la réaction.

5° Les réactions entre le phosphore et l'eau sous pression peuvent s'expliquer par les équations suivantes:

$$P + 3H^2O = PO^3H^3 + PH^3 \quad (1)$$
$$4PO^3H^3 = 3PO^4H^3 + PH^3 \quad (2)$$
$$PO^3H^3 + H^2O = PO^4H^3 + H^2 \quad (3)$$

Suivant les conditions initiales (rapport P/H^2O), on peut conduire l'opération suivant (2) ou (3).

6° L'oxydation de l'hydrogène phosphoré par la vapeur d'eau sous pression peut être réalisée. C'est une réaction excessivement lente à 315°.

7° Les hypophosphites de rubidium et de coesium ont été préparés; leurs propriétés sont très voisines de celles des autres hypophosphites alcalins. Leur densité augmente dans le même sens que le poids atomique, de même que l'affinité pour l'eau.

8° Nous avons préparé les phosphites de ces métaux. Leurs propriétés sont analogues à celles des autres phosphites. Les hydrates trouvés sont les suivants:

$$PO^3HRb^2,2H^2O — PO^3HCs^2,5H^2O — PO^3H^2Cs,2,5H^2O$$

9° Les hypophosphites alcalins sont décomposés par la chaleur d'après la réaction globale (C. Rammelsberg):

$$5PO^2H^2M + P^2O^7M^4 + PO^3H + 2PH^3 + 2H^2$$

On peut représenter plus exactement ce qui se passe, au moyen des équations suivantes:

$$5PO^2H^2M = PO^4H^2M + 2PO^3HM^2 + 2PH^3$$
$$PO^4H^2M = PO^3M + H^2O$$
$$2PO^3HM^2 + H^2O = P^2O^7M^4 + 2H^2$$

La première de ces réactions se fait en dessous de 300°; la deuxième et la troisième se produisent aux environs de 300° et à température plus élevée.

10° Des thermomètres ont été utilisés comme manomètres. La dénivellation du mercure produite par la compression du réservoir à température constante est une fonction linéaire de la pression.

L'étalonnage de ces instruments a été fait au moyen d'un corps dont les tensions de vapeur sont bien déterminées.

NOTICES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) *F. G. Liljenroth:* D. R. P 406.411, 1923. — 409.344, 1924.

(2) *E. Urbain:* Chim. et Ind. 17—536, 1927.
E. W. Britzke, N. E. Pestnow et *N. N. Postnikow:* Chem. Zentralblatt, 1 — 1020, 1930.
et plus bas (22), (23).

(3) *L. Hackspill:* Chim. et Ind. 25—1058, 1931 — *D. Claude:* Thèse Strasbourg U. 73, 1930.

(4) *M. Oppenheim:* Bull. Soc. Chim. (2), 1, 163, 1864.

(5) *L. Gattermann* et *W. Hausknecht:* Ber. 23, 1174, 1890.

(6) *E. Briner:* Journ. Chim. Phys.: 4, 476, 1906.

(7) *M. Pellaton:* Journ. Chim. Phys.: 13, 426, 1915.

(8) *Landolt-Boernstein:* Phys. Chem. Tabellen: II, 1349, 1927.

(9) *S. Skinner:* Proc. Roy. Soc. 42, 283, 1887.

(10) *H. Rose:* Ann. de Chim. et Phys. (2), 34, 170, 1827. (2) 51, 5, 1832.

(11) *J. Dumas:* Ann. de Chim. et Phys. (2), 31, 113, 1826.

(12) *L. Hurtzig* et *A. Geuther:* Lieb. Ann. 111, 125, 1859.

(13) *P. Vigier:* Bull. Soc. Chim. (2), 11, 125, 1869.

(14) *A. W. Hofmann:* Ber., 4, 200, 1871.

(15) *C. Marie:* C. R., 138, 1216, 1904.

(16) *H. Grossheintz:* Bull. Soc. Chim. (2), 27, 433, 1877.

(17) *L. Amat:* Ann. Chim. et Phys. (6), 24, 355, 1891.

(18) *A. Joly:* C. R., 102, 760, 1886.

(19) *A. Stock, W. Boettcher* et *W. Lenger:* Ber., 42, 2847, 1909.

(20) *E. Stempfel:* Thèse Strasbourg, U., 57, 1929.

(21) *P. L. Dulong:* Ann. de Chim. et Phys. (2), 2, 141, 1816.

(22) *B. Schaetzel :* Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf zu Phosphorsäure und Wasserstoff im Temperaturgebiet von 200—1000° bei Atmosphärendruck, 1926, Verlag Chemie, Berlin.

(23) *V. Ipatieff* et *V. Nikolaieff:* Ber. 59 B, 595, 1926.

(24) *H. Rose:* Pogg. Ann. 9, 227 et 361, 1827. — 12, 77 et 288, 1828. — 58, 301, 1843.

(25) *C. Wurtz:* Ann. Chim. et Phys. 43, 318, 1842 et 58, 49, 1846.

(26) *C. Rammelsberg:* Ber. d. Chem. Ges. 5, 492, 1872.

(27) *T. Fleitmann* et *J. Henneberg:* Lieb. Ann. 65, 30 et 387, 1845.

(28) *A. Rosenheim* et *J. Pinsker:* Zeits. anorg. Chem., 64, 327, 1909.

(29) *J. W. Retgers:* Zeits. Phys. Chem., 3, 289, 1889.

(30) *C. Wurtz:* Ann. Chim. et Phys. (3), 11, 250, 1844. (3), 16, 190, 1846.

(31) *Prinzhorn* et *Krauth:* Gmelin-Krauth's Handbuch der anorg. Chemie. II 1. 135 et 385, 1907.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES PHOSPHINES

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 17 juin 1931
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 19 juin 1931
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
J. DUQUESNE,